

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
PROSESSI- JA MATERIAALITEKNIIKAN OSASTO
KEMIAN TEKNIKAN LAITOS

ANNE KOSOLA

**KALSINOINNISSA KÄYTETTÄVIEN EPÄORGAANISTEN
YHDISTEIDEN VAIKUTUS TITAANIDIOKSIDIPIGMENTTIEN
OMINAISUUKSIIN**

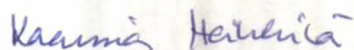
Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 05.12.1995

Työn valvoja:



Professori Lauri Niinistö

Työn ohjaaja:



Dipl. ins. Kaarina Heikkilä

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Kemira Pigments Oy:n Porin tehtaalla 31.1.1995-31.7.1995.

Työni valvojana toimi professori Lauri Niinistö. Häntä haluan kiittää mielenkiinnosta työtäni kohtaan sekä mahdollisuudesta saattaa työ valmiiksi TKK:n epäorgaanisen ja analyyttisen kemian laboratoriossa.

Työn ohjaajana Kemira Pigments Oy:ssä toimi dipl. ins. Kaarina Heikkilä, jota haluan kiittää lukuisista hyödyllisistä neuvoista, kärsivällisyydestä ja kannustuksesta.

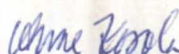
Fil. lis. Veli-Matti Taavitsaista kiitän suuresta avusta työn matemaattisessa osuudessa sekä kannustuksesta, motivoinnista ja erityisesti loputtomasta kärsivällisyydestä.

Tekn. lis. Saila Karvista kiitän mielenkiintoisesta aiheesta. Fil. maist. Virpi Salosta ja fil. maist. Juho Jalavaa kiitän työtäni kohtaan osoitetusta mielenkiinnosta sekä monista hyödyllisistä neuvoista.

Kemira Pigments Oy:n tuotekehityslaboratorion laborantteja Pirjo Grönblomia ja Leila Repoa kiitän suuresta avusta käytännön työssä. Haluan myös lausua kauneimmat kiitokseni Kemira Pigments Oy:n tutkimus- ja kehityslaboratorioiden koko henkilökunnalle miellyttävästä työympäristöstä.

Viimeisenä, vaan ei vähäisimpänä, haluan kiittää vanhempiani sekä erityisesti avio- puolisoani Anttia korvaamattomasta myötäelämisestä ja kannustuksesta. Kiitos siitä että jaksoitte.

Espoossa 05.12.1995


Anne Kosola

Tekijä:	Anne Kosola		
Työn nimi:	Kalsinoinnissa käytettävien epäorgaanisten yhdisteiden vaikutus titaanidioksidipigmenttien ominaisuuksiin		
Päivämäärä:	05.12.1995	Sivumäärä:	72
Osasto:	PM Kemian tekniikan laitos	Professuurin koodi:	Kem-35
Työn valvoja:	Professori Lauri Niinistö		
Työn ohjaaja:	Dipl. ins. Kaarina Heikkilä		

Rutiilimuotoisten titaanidioksidipigmenttien valmistuksessa sulfaattimenetelmällä rikkihappoliuoksesta saostettu titaanidioksidihydraatti kalsinoidaan, jolloin titaanidioksidi kiteytyy ja muuttuu anataasista rutiiliksi. Ennen kalsinointia hydraattimassaan lisätään epäorgaanisia apuaineita, ns. valmennuskemikaaleja, joiden tarkoituksena on säädellä titaanidioksidin rutiloitumista sekä muodostuvien titaanidioksidikiteiden kokoa ja muotoa. Tässä työssä tutkittiin tilastollisten menetelmien avulla valmennuskemikaalien vaikutusta titaanidioksidipigmenttien ominaisuuksiin, erityisesti pigmentin vaaleuteen, sävyyn ja jauhautuvuuteen. Työn tavoitteena oli verrata uudella Kemira Pigments Oy:ssä kehitetyllä menetelmällä valmistettua titaanidioksidihydraattia tavallisella sulfaattimenetelmällä valmistettuun sekä löytää uusia valmennuskemikaaleja ja niiden optimipitoisuuksia molemmille käytetyille hydraattimassoille.

Työn kirjallisuusosassa tarkasteltiin käytössä olevia valmennuskemikaaleja ja niiden vaikutusta titaanidioksidin ominaisuuksiin sekä rutiloitumisreaktion kinetiikkaa. Kokeellisessa osassa tutkitut uudet kemikaalit valittiin esikokeiden ja kirjallisuuden perusteella. *Central Composite Design* -tyyppisen koesuunnitelman mukaan tehtyjen kalsinointikoesarjojen pohjalta laadittiin regressiomallit alumiini-, kalium-, magnesium-, zirkonium- ja niobiumkemikaalien vaikutuksesta titaanidioksidin pigmenttiominaisuuksiin. Mittaustulosten käsittely suoritettiin Matlab-ohjelmiston Data Analysis Toolbox -ohjelmalla sekä epälineaarilla PLS-regressiolla (*Non-Linear Partial Least Squares*). Mallien luotettavuutta arvioitiin ristiinvalidoinnilla ja tilastollisella yhteensopimattomuustestillä.

Vakiorutiilipitoisuuteen 99 % vaadittavan kalsinointilämpötilan kemikaaliriippuvuuksille laadittu malli osoittautui sekä selitys- että ennustuskyvyltään erittäin hyväksi. Myös pigmentin vaaleutta kuvaavalle kirkkaudelle sekä hienousastetta kuvaaville SFM-arvoille saatiin hyvät mallit. Pigmentin sävyille sekä kide- ja hiukkaskoolle laadittuja malleja voidaan pitää kohtalaisina.

Kalium- ja alumiinikemikaalien todetut vaikutukset pigmenttiominaisuuksiin vastasivat aikaisempia käsityksiä. Uusista kemikaaleista erityisesti magnesiumin vaikutus pigmenttiominaisuuksiin oli positiivinen. Magnesiumlisäys alensi tarvittavaa rutiloitumislämpötilaa sekä paransi pigmentin kirkkautta ja sävyä. Uudella menetelmällä ja tavallisella sulfaattimenetelmällä valmistettujen pigmenttinäytteiden suurin ero oli kidekoko. Uudella menetelmällä valmistetun titaanidioksidin kalsinoinnissa kiteen kasvu tapahtui herkemmin kuin perinteistä menetelmää käytettäessä, minkä vuoksi kidekoko nousi kaliumin vaikutuksesta helposti liian suureksi. Toisaalta uudella menetelmällä valmistetun pigmentin jauhautuvuus oli tavallista parempi.

Author:	Anne Kosola		
Name of the thesis:	The effect of inorganic calciner feed treatment chemicals on properties of titanium dioxide pigments		
Date:	05.12.1995	Number of pages:	72
Department:	Department of Chemical Engineering	Professorship: (code)	Kem-35
Supervisor:	Professor Lauri Niinistö		
Instructor:	M. Sc. Kaarina Heikkilä		
<p>Titanium dioxide pigments are produced by the sulphate and the chloride process. In the sulphate process, the titanium-containing raw material is digested with sulphuric acid. Titanium dioxide hydrate is then precipitated by hydrolysis of the sulphate solution. Titanium dioxide crystals are formed during the calcination step and transformed from anatase to rutile. Before calcination, the hydrate is treated with some inorganic chemicals, which control the rutilization and crystal growth processes. A new production process for titanium dioxide pigments is being developed at Kemira Pigments Oy. The aim of this study is to compare the pigment produced by the new method with that produced by the traditional sulphate method. Another aim is to discover new calcination feed treatment chemicals and to find their optimal concentrations for both production processes by means of statistical methods.</p> <p>The literature part of this thesis deals with the commonly used calciner feed treatment chemicals and their effects on pigment properties. The kinetics of the rutilization process is also discussed. In the experimental part, the new chemicals studied were selected on the basis of some preliminary tests. The effect of aluminium, potassium, magnesium, zirconium and niobium chemicals on the properties of TiO_2 pigments was examined according to a central composite design. Nonlinear PLS (Partial Least Squares) regression models were fitted on the experimental data by means of MatlabTM, Data Analysis Toolbox. The predictive power in cross-validation was principally used, when estimating the reliability of the model. Statistical lack of fit test was also used in some cases.</p> <p>The model for the dependency between calcination temperature needed for a constant rutile content (99 %) and the concentrations of the chemicals used was very appropriate on the basis of its predictive power. Also models for the brightness of the pigment and for the SFM values fitted well to the data and gave a reasonably good predictive power. Models for the pigment tone, crystal size and particle size fitted well to the data, but their predictive power was not very good.</p> <p>The effects of potassium and aluminium chemicals on the pigment properties corresponded well to the former knowledge. From the new chemicals studied, especially magnesium seemed to have a positive effect on the properties of TiO_2. It lowered the calcination temperature and improved the brightness and tone of the pigment. The most important difference between the samples prepared by the old and the new processes was crystal size. The crystal growth seemed to be easier in the samples prepared by the new method, which in many cases resulted in too large crystals. On the other hand, the grindability of the samples prepared by the new method seemed to be better than that of those prepared by the traditional method.</p>			

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	1
-------------------	----------

KIRJALLISUUSOSA

2 TITAANIDIOKSIDI	2
2.1 Titaanidioksidin kiderakenteet	2
2.2 Titaanidioksidin käyttö pigmenttinä	4
2.3 Titaanidioksidipigmenteiltä vaadittavat ominaisuudet	4
2.3.1 Kidekoko ja -muoto	4
2.3.2 Hiukkaskoko	5
2.3.3 Optiset ominaisuudet	5
2.3.4 Dispergoituvuus	7
2.3.5 Sään- ja valonkesto	8
2.4 Titaanidioksidipigmenttien valmistus	8
2.4.1 Sulfaattiprosessi	9
2.4.2 Kloridiprosessi	10
2.4.3 Eri valmistusmenetelmien edut ja haitat	11
3 TITAANIDIOKSIDIN VALMENNUS JA KALSINOINTI	12
3.1 Eri valmennustavat	12
3.2 Valmennuskemikaalit	12
3.3 Kalsinointi	13
4 KALSINOINTITAPAHTUMA	14
4.1 Kiteen kasvu	14
4.2 Sintrautuminen	15
4.3 Faasinmuutos anataasista rutiiliksi	15
4.3.1 Rutiloitumisreaktion kinetiikka	16
4.3.2 Lisäaineiden vaikutus rutiloitumiseen	17
4.3.3 Kalsinointiatmosfäärin vaikutus rutiloitumiseen	20

5 ERI VALMENNUSKEMIKAALIEN VAIKUTUS KALSINOINTIIN JA TUOTTEEN OMINAISUUKSIIN	21
5.1 Fosfori	21
5.2 Alumiini	22
5.3 Kalium	24
5.4 Sinkki	25
5.5 Antimoni	27
5.6 Niobium	28
6 YHTEENVETO KIRJALLISUUDESTA	28

KOKEELLINEN OSA

7 TYÖN TAVOITTEET	29
8 TYÖSSÄ KÄYTETYT MATERIAALIT JA MENETELMÄT	30
8.1 Työssä käytetyt titaanidioksidihydraattimassat	30
8.2 Titaanidioksidihydraattimassojen esikäsittely laboratoriossa	30
8.3 Pohjamassojen analysointi	31
8.3.1 Titaanidioksidipitoisuus	31
8.3.2 Hivenainepitoisuudet	31
8.4 Työvaiheet valmennuskokeissa	32
8.4.1 Titaanidioksidihydraattimassan valmennus ja kuivaus	32
8.4.2 Kalsinointi	33
8.4.3 Pigmenttiominaisuuksien tutkiminen	33

8.5	Näytteiden analysointimenetelmät	34
8.5.1	Kirkkauden ja sävyn mittaus	34
8.5.2	Rutiilipitoisuus	34
8.5.3	Valmennuskemikaali- ja sulfaattipitoisuudet	35
8.5.4	SFM- ja hiukkaskokomääritykset	35
8.5.5	Vaalennuskyky ja alisävy	36
8.5.6	Kidekoko ja kidekokojakauma	37
9	KOKEIDEN SUORITUS	37
9.1	Esikokeet	38
9.1.1	Esikokeissa tutkitut kemikaalit	38
9.1.2	Esikoevalmennukset	39
9.1.3	Esikokeiden tulokset	40
9.1.4	Tutkittujen valmennuskemikaalien vaikutus pigmentin liukoisiin suoloihin	41
9.1.5	Eri menetelmillä valmistettujen titaanidioksidi-pohjien vertailu	42
9.2	Koesarjat matemaattista mallinnusta varten	44
9.2.1	Koesuunnitelma	44
9.2.2	Koesarjojen suorittaminen	48
9.3	Pigmenttien valonherkkyyden tutkiminen	48
9.3.1	Valonherkkyyden määrittäminen	48
9.3.2	Valonherkkyystestien tulokset	49
10	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	52
10.1	Pigmenttiominaisuuksien mallittamisessa käytetyt matemaattiset menetelmät	52
10.1.1	Epälineaarinen PLS-regressio (NLPLS)	52
10.1.2	Yhteensopimattomuustestit	54
10.1.3	Ristiinvalidointi	55
10.2	Laaditut mallit	55
10.2.1	Kirkkaus-, sävy- ja lämpötilamallit	56
10.2.2	Kidekokomalli	57
10.2.3	Hiukkaskoko- ja SFM-mallit	59
10.2.4	Valmennuskemikaalien optimipitoisuusalueet laadittujen mallien perusteella	60
10.3	Arvio laadittujen mallien luotettavuudesta	60
10.3.1	Mallien arviointi ristiinvalidoinnilla	60
10.3.2	Kirkkaus- ja sävymallien arviointi yhteensopimattomuustestillä	64

11 YHTEENVETO	65
12 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET	67
13 KIRJALLISUUSLUETTELO	68

LIITTEET

Liite 1	Faasimuunnosten nopeuslakeja
Liite 2	Esikokeissa käytetyt liuokset ja mittaustulokset
Liite 3	Koesarjan A mittaustulokset
Liite 4	Koesarjan B mittaustulokset
Liite 5	Kirkkausmallien kuvaajat
Liite 6	Sävyymallien kuvaajat
Liite 7	Lämpötilamallien kuvaajat
Liite 8	Kidekokomallien kuvaajat
Liite 9	Hiukkaskokomallien kuvaajat
Liite 10	SFM-mallien kuvaajat
Liite 11	Laadittujen mallien muuttujat ja parametrit
Liite 12	Mallien sovitukset tuloksiin sekä tarkistukset ristiin-validoinnilla

1 JOHDANTO

Titaanidioksidi TiO_2 on korkean taitekertoimensa, stabiilisuutensa ja myrkyttömyytensä vuoksi yleisimmin käytetty valkoinen pigmentti. Kemira Pigments Oy on maailman viidenneksi suurin TiO_2 -pigmenttien valmistaja. Kemira valmistaa tällä hetkellä TiO_2 -pigmenttejä Porissa tuotenimellä Finntitan, Savannahissa USA:ssa tuotenimellä Unitane sekä Rotterdamissa Hollannissa tuotenimellä Kemira. Vuoden 1996 alusta kaikkien tehtaiden tuotenimenä on Kemira.

Titaanidioksidipigmenttejä valmistetaan teollisesti kahdella eri menetelmällä. Kloridiprosessissa raaka-aineena käytettävä rutiili konvertoidaan kloorikaasulla ja koksilla titaanitetrakloridiksi, joka hapetetaan kaasufaasissa titaanidioksidiksi. Lopuksi titaanidioksidi jälkikäsitellään epäorgaanisilla tai orgaanisilla pinnoitteilla. Sulfaattiprosessissa malmi, joka on useimmiten ilmeniittiä, liuotetaan rikkihappoon. Liuotettu titaani hydrolysoidaan ja pesty titaanidioksidihydraatti kalsinoidaan, jolloin titaanidioksidi kiteytyy. Kalsinoitu titaanidioksidi jälkikäsitellään samalla tavalla kuin kloridiprosessissa. Sulfaattiprosessissa hydraattimassaan lisätään ennen kalsinointia tiettyjä kemikaaleja, joiden tarkoituksena on vaikuttaa titaanidioksidin rutiloitumiseen, kidekokoon ja sävyyn. Tätä toimenpidettä kutsutaan valmennukseksi.

Kemira Pigments Oy valmistaa TiO_2 -pigmenttejä Savannahissa ja Rotterdamissa kloridiprosessilla sekä Porissa ja Savannahissa sulfaattiprosessilla. Kloridiprosessin etuina on tuotteen hyvä kirkkaus, lyhyt läpimenoaika ja sulfaattiprosessia vähäisempi jätemäärä, sekä haittana kloorikaasun käyttö. Sulfaattiprosessin suurin etu on mahdollisuus käyttää halvempia raaka-aineita. Kemira Pigments Oy:ssä Porissa on meneillään projekti, jonka tavoitteena on kehittää sulfaattimenetelmää siten, että saavutetaan yhtä hyvät tuoteominaisuudet kuin kloridimenetelmällä. Tässä työssä oli tavoitteena verrata uudella menetelmällä valmistetun rutiilipigmentin ominaisuuksia tavalliseen sekä samalla löytää uusi pigmenttiominaisuuksia parantava epäorgaaninen yhdiste, jota voitaisiin ympäristö- ja tuoteturvallisuusnäkökohdat huomioiden käyttää valmennuskemikaalina.

Työn kirjallisuusosassa tarkastellaan eri valmennuskemikaaleja ja niiden vaikutusta pigmentin ominaisuuksiin sekä kalsinoinnissa tapahtuvan anataasi-rutiili-faasimuunnoksen kinetiikkaa. Kokeellisessa osassa tutkittiin ensin useiden kemikaalien vaikutusta kalsinointiin ja tuoteominaisuuksiin. Tutkituista kemikaaleista valittiin koetulosten ja kirjallisuuden perusteella jatkotutkimuksiin alumiini-, kalium-, niobium-, magnesium- ja zirkoniumsuolat. Näiden vaikutusta tutkittiin koesarjoilla, joiden pohjalta laadittiin matemaattiset mallit eri tekijöiden vaikutuksesta pigmenttiominaisuuksiin.

KIRJALLISUUSOSA

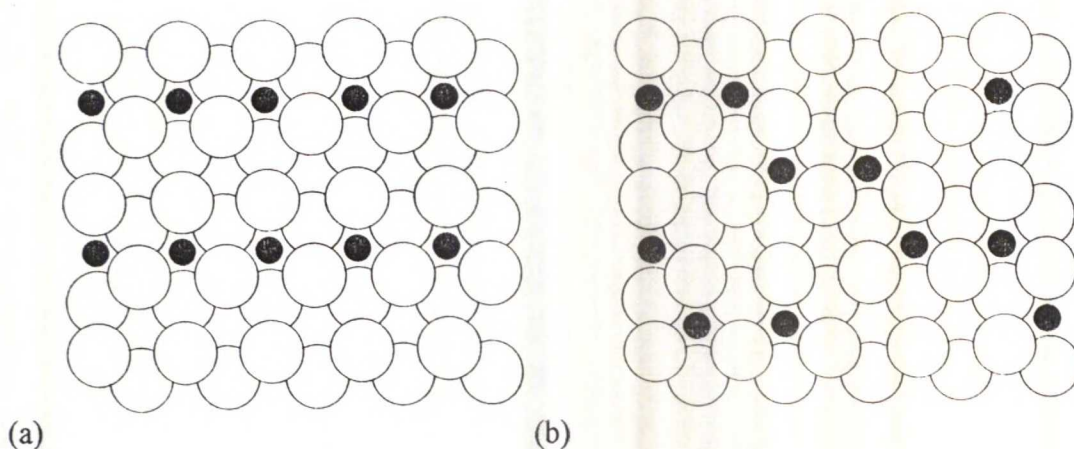
2 TITAANIDIOKSIDI

Titaanidioksidi TiO_2 on ylivoimaisesti eniten käytetty valkoinen pigmentti. Puhdas titaanidioksidi on väritön, kiteinen aine. Se on stabiili, haihtumaton, lähes liukenematon ja inertti. Titaanidioksidilla on kolme luonnossa esiintyvää polymorfia, rutiili, anataasi ja brookiitti, joista rutiililla ja anataasilla on pigmenttinä kaupallista merkitystä (Evilampi, 1990).

2.1 Titaanidioksidin kiderakenteet

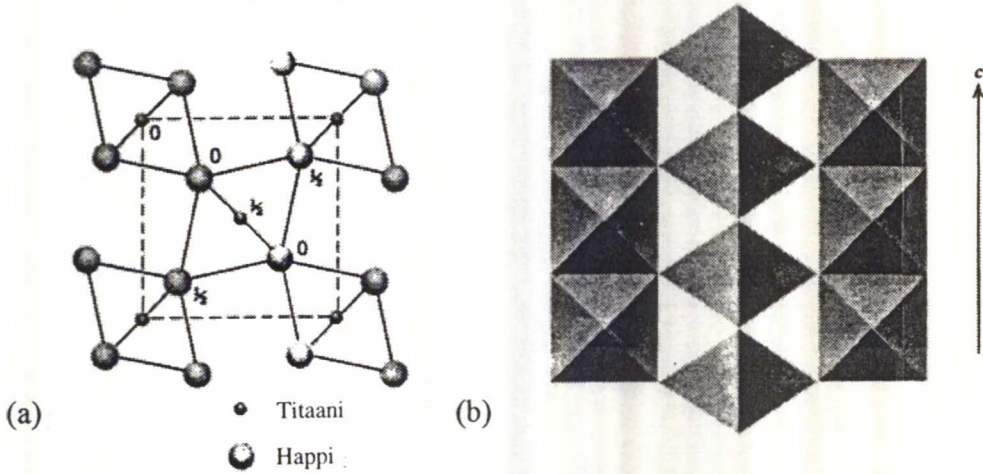
Titaanidioksidin kidehilassa titaaniatomi on kuuden happiatomin oktaedrisesti ympäröimä. Jokainen happiatomi on yhteinen kolmelle titaaniatomille. Eri kidemuodot, anataasi, rutiili ja brookiitti, eroavat oktaedrien järjestäytymisessä. Rutiilirakenteessa TiO_6 -oktaedrit jakavat kaksi, anataasissa kolme ja brookiitissa neljä kulmaa. Rutiili ja anataasi kuuluvat tetragonaaliseen ja brookiitti ortorombiseen kidejärjestelmään. (Klein ja Hurlbut, 1985)

Rutiilirakenne perustuu happiatomien muodostamaan vääristyneeseen heksagonaaliseen tiiveimpään pakkaukseen (Kepert, 1972). Jokainen kationikerros on puoliksi täynnä, ja metalliatomit ovat järjestäytyneet suoriin yhdensuuntaisiin riveihin (kuva 1a).



Kuva 1 Titaaniatomien sijoittuminen oksidi-ionien muodostamien kerrosten väliin (a) rutiilirakenteessa sekä (b) anataasi- ja brookiittirakenteissa (Kepert, 1972).

Rutiilirakenne koostuu vastakkaisia särmiä jakavien oktaedrien muodostamista c-akselin suuntaisista ketjuista, jotka liittyvät kolmiulotteiseksi verkostoksi jakamalla oktaedrien kulmia (kuva 2).



Kuva 2 Rutiilin rakenne: (a) Projektio kohtisuoraan c-akselia vastaan (alkeiskoppi merkitty katkoviivalla) (b) Oktaedrien sitoutuminen c-akselin suuntaisiin ketjuihin (Klein ja Hurlbut, 1985).

Anataasin ja brookiitin rakenne perustuu oksidi-ionien muodostamaan kuutiolliseen tiiveimpään pakkaukseen. Puolet oksidikerrosten välisistä oktaedrisistä aukoista on täyttynyt metalliatomeilla, jotka ovat järjestäytyneet siksak-muotoon (kuva 1b). Oktaedrit näillä siksak-riveillä jakavat kulmia ja/tai särmiä vierekkäisten kerrosten oktaedrien kanssa (Kepert, 1975).

Anataasi ja brookiitti ovat metastabiileja muotoja ja muuttuvat kalsinoitaessa rutiiliksi. Taulukosta 1 nähdään, että anataasirakenteen muuttuminen kuumennettaessa tiiviimmäksi rutiilirakenteeksi edellyttää tetragonaalisen alkeiskopin merkittävää kutistumista (Woditsch ja Westerhaus, 1992).

Taulukko 1 Titaanidioksidin muotojen ominaisuuksia (Woditsch ja Westerhaus, 1992).

Faasi	Kidejärjestelmä	Hilavakiot nm			Tiheys, g/cm ³	Taitekerroin
		a	b	c		
Rutiili	Tetragonaalinen	0,4594		0,2958	4,21	2,71
Anataasi	Tetragonaalinen	0,3785		0,9514	4,06	2,55
Brookiitti	Ortorombinen	0,9184	0,5447	0,5145	4,13	

2.2 Titaanidioksidin käyttö pigmenttinä

Stabiilisuus ja kemiallinen inerttiys tekee titaanidioksidipigmentistä myrkyttömän ja turvallisen käyttää. Rutiilirakenne on anataasia tiheämpi ja stabiilimpi. Anataasi on yleisesti pehmeämpää ja valolle herkempää (Blakey ja Hall, 1988; Woditsch ja Westerhaus, 1992). Rutiilin taitekerroin (2,71) on suurempi kuin anataasin (2,55), mikä saa aikaan rutiilipigmentin paremman peittokyvyn. Anataasipigmenttejä käytetään nykyisin vain erityistarkoituksissa pehmeytensä vuoksi ja niitä tuotetaan huomattavasti vähemmän kuin rutiilipigmenttejä (Blakey ja Hall, 1988).

Suurin osa tuotetusta TiO_2 :sta käytetään maaleihin (Woditsch ja Westerhaus, 1992). Muita merkittäviä käyttökohteita ovat paperi, painovärit, muovit, kumi ja tekokuidut. Mikrokiteisiä titaanidioksidipigmenttejä, joiden kidekoko on noin kymmenesosa tavallisen TiO_2 -pigmentin kidekoosta, käytetään UV-suoja-aineena kosmetiikassa ja muoveissa sekä efektipigmenttinä maaleissa. Mikrokiteiset TiO_2 -pigmentit ovat näkyvän valon suhteen lähes transparentteja.

2.3 Titaanidioksidipigmenteltä vaadittavat ominaisuudet

Mikä tahansa titaanidioksidi sellaisenaan ei ole pigmenttiä. Titaanidioksidin fysikaaliset ja kemialliset perusominaisuudet muodostavat kuitenkin perustan, jonka pohjalta voidaan valmistaa erityisesti pigmentiksi soveltuvaa tuotetta lukuisiin erilaisiin käyttökohteisiin.

2.3.1 Kidekoko ja -muoto

Titaanidioksidin kidekoolla tarkoitetaan niiden hiukkasten kokoa, jotka eivät valmistusprosessin aikana enää jauhaudu pienemmiksi. Koska titaanidioksidipigmentin kidekoko on hyvin pieni, sen määrittämiseen käytetään elektronimikroskooppia. Kidemuodolla tarkoitetaan pigmenttien yhteydessä kiteen ulkoista muotoa, esimerkiksi pyöreä tai kulmikas (Evilampi, 1990). Hyvä titaanidioksidipigmentti koostuu lähes pallomaisista titaanidioksidikiteistä, joiden halkaisija on noin 150-250 nm (optimi noin 220 nm). Tämänkokoinen kide sirottaa valoa tehokkaimmin, minkä ansiosta pigmentin peittokyky maalissa on hyvä. Pienemmät kiteet eivät heijasta valoa yhtä tehokkaasti, jolloin pigmentin optiset ominaisuudet ovat heikot. Optimaaliset optiset ominaisuudet edellyttävät myös kapeaa kidekokojakaumaa eli tasakokoisia kiteitä.

2.3.2 Hiukkaskoko

Jos pigmentin valmistuksessa jauhatus onnistuu hyvin, saadaan kalsinoinnissa syntyneet aggregaatit ja agglomeraatit jauhettua lähes yksittäiskiteiksi, jolloin tuotteen hiukkaskoko on lähes sama kuin kidekoko (Evilampi, 1990). Tällöin pigmenttiominaisuudet ovat parhaimmillaan. Hyvin jauhautuneella pigmentillä myös hiukkaskokojakauma on kapea. Suuri hiukkaskoko aiheuttaa maalin huonon kiillon sekä sen pinnan ja rakenteen huononemisen sekä vaikeuttaa pigmentin dispergointia. Optimihiukkaskoko riippuu käyttökohteesta sekä pigmentin tilavuuskonsentraatiosta kyseisessä kohteessa.

Hiukkaskoko käsittää sekä yksittäisiä kiteitä että niistä muodostuneita aggregaatteja (Evilampi, 1990). Hiukkaskoko on käsitteenä kidekokoja epämääräisempi, ja sen määrittämisessä tulos riippuu jonkin verran näytteen esikäsittelystä sekä käytetystä mittaussuunnasta. Menetelmä pyritään valitsemaan siten, että mitattu hiukkaskoko vastaa hiukkaskokoja pigmentin lopullisessa käyttökohteessa. Määrittämissuunnista mainittakoon seula-analyysi, sedimentaatiomenetelmät, spektrofotometrinen menetelmä (SFM), laserdiffraktio ja grindometrimenetelmä.

2.3.3 Optiset ominaisuudet

Suuren taitekertoimen ja pienen absorptiokertoimen vuoksi titaanidioksidikiteet heijastavat tehokkaasti lähes kaikki niihin kohdistuvat näkyvän valon aallonpituudet, mistä johtuu TiO_2 :n ylivoimaisuus valkoisena pigmenttinä. Optimaaliset pigmenttiominaisuudet saavutetaan, jos hiukkaskoko on täsmälleen oikea sekä pigmentti puhdasta ja rakenteeltaan virheetöntä. Jo hyvin pienet hivenainepitoisuudet (Fe, Cr, Cu, V) voivat aiheuttaa pigmenttikiteeseen kirkkauden pilaavia hilavirheitä (Evilampi, 1990).

Värien määrittämiseen on visuaalisten menetelmien tilalle kehitetty useita erilaisia värijärjestelmiä ja mittaussuunnista (Rihlma, 1985). Käytetyin niistä on ollut kansainvälisen valaistuskomission CIE:n (Commission Internationale de l'Eclairage) vuonna 1931 esittämä XYZ-värikoordinaatistomenetelmä. CIE-järjestelmän periaatteena on esittää värit kolmen aallonpituuden (700 nm, 546,1 nm ja 435,8 nm) kombinaationa. Näiden aallonpituuksien intensiteeteistä lasketaan punaisuutta ilmaiseva tristimulusarvo X, vihreänkeltainen Y ja sininen Z. Näistä arvoista puolestaan voidaan määrittää värikoordinaatit x, y ja z:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}. \quad (1)$$

Värikoordinaattien summa on yksi, joten värin yksikäsitteiseen määrittämiseen riittää kaksi koordinaattia. Värikoordinaattiarvoja hyväksikäyttäen on kehitetty CIE-järjestelmään yhteensopivia tristimulus- eli kolmivärimittareita, jotka mittaavat näytteestä heijastuvaa valoa kolmella eri aallonpituudella (Rihlma, 1985). Spektrofotometrien käyttö värimittauksessa tristimulusmittarien sijasta on nykyisin yleistynyt.

Pigmentin vaaleutta kuvataan käsitteillä kirkkaus ja sävy. Pigmentti on sitä kirkkaampaa, mitä enemmän se heijastaa takaisin siihen osuvaa valoa. Koska ihmissilmä havaitsee parhaiten kirkkauserot vihreänkeltaisessa valossa, värimittarin vihreänkeltaisella Y-suodattimella mitattu reflektanssiarvo vastaa parhaiten pigmentin kirkkautta. Kirkkaus on sitä parempi, mitä suurempi on Y-arvo (Evilampi, 1990).

Pigmentin sirontavoima riippuu sen hiukkaskoosta. Titaanidioksidipigmenteillä sirontakyky on parhaimmillaan noin 0,2 µm partikkelikoolle. Tätä pienemmät hiukkaset sirottavat valoa voimakkaammin lyhyillä aallonpituuksilla, jolloin ne ovat sävyltään sinertäviä. Vastaavasti suurempien titaanidioksidipartikkelien värisävy on kellanruskea (Woditsch ja Westerhaus, 1992). Sävyä kuvataan pigmenttiteollisuudessa yleisesti reflektansseista lasketulla väri-indeksillä 100CI (Blakey ja Hall, 1988).

$$100CI = 100 \frac{X - Z}{Y} \quad (2)$$

Pigmentin sävy on sitä sinisempi, mitä pienempi on 100CI-arvo. Sinisävyinen titaaniidioksidipigmentti vaikuttaa puhtaamman valkoiselta kuin ruskeasävyinen. Kirkkautta ja sävyä pidetään usein tärkeimpinä valkoisen pigmentin laatua kuvaavina ominaisuuksina.

Pigmentin värjäysvoimalla tarkoitetaan pigmentin kykyä muuttaa maalin väriä. Valkoisen pigmentin ollessa kyseessä voidaan puhua vaalennusvoimasta, eli kyvystä vaalentaa mustaa tai värillistä seosta. Vaalennuskyky määritetään sekoittamalla pigmenttiä ja mustaa standardipigmenttiä tahnaksi. Mitä vaaleampi tahna saadaan, sitä parempi on pigmentin vaalennuskyky (Heine ja Völz, 1992). Alisävy on tahnan harmaan värin poikkeaminen siniseen tai ruskeaan suuntaan. Alisävy riippuu kide- ja hiukkaskokojakautumasta siten, että pienet hiukkaset sirottavat tehokkaammin sinistä ja suuret hiukkaset punaista valoa. Hiukkaskoon lisäksi värjäysvoimaan vaikuttaa pigmentin dispergoituminen. Hyvin dispergoitunut pigmentti on alisävyltään sinisempi (Blakey ja Hall, 1988).

Pigmentin peittokyky on sitä parempi, mitä pienemmällä pigmenttimäärällä saadaan peitettyä maalattavan pohjan tummuus- ja värierot. Paperi- ja muovisovellutuksissa käytetään nimitystä opasiteetti, joka tarkoittaa tuotteen muuttumista pigmentin vaikutuksesta läpinäkyvämmäksi. Peittokyky ja opasiteetti riippuvat pigmentin hiukkaskokojakautumasta sekä lisäksi aineen taitekertoimesta, pigmentin dispergoitumisesta ja tilavuuskonsentraatiosta (Heine ja Völz, 1992).

Pigmentoidun maalikalvon kiillolla tarkoitetaan sen valonheijastuskykyä, kun siihen kohdistetaan valonsädekimppu. Pinnan kiiltoa voidaan tutkia joko silmämääräisellä tarkastelulla tai mittaamalla. Mittauskulmat ovat tavallisesti joko 20°, 60° tai 85°. Kiilto mittarin avulla verrataan tutkittavasta pigmentistä valmistetun maalikalvon kiiltoa tunnetun kiiltoarvon omaaviin maalikalvoihin. Pigmentin liian suuri kide- ja hiukkaskoko, pigmentin suuri tilavuuskonsentraatio sekä epätasainen pinnoitus laskevat valon siron tatehokkuutta ja heikentävät maalikalvon kiiltoa (Blakey ja Hall, 1988). Pigmentin jälkikäsittelykemikaalit voivat myös vaikuttaa maalin kiiltoon.

2.3.4 Dispergoituvuus

Lopullisessa käyttökohteessa pigmentti dispergoidaan yleensä johonkin nestemäiseen väliaineeseen. Dispergointivaiheessa jauhemaisen aineen partikkelit pyritään erottamaan toisistaan. Pigmentin flokkuloituminen johtaa huonoihin optisiin ominaisuuksiin (Evilampi, 1990).

Dispergointiprosessi voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: kostutus, osasten erottaminen toisistaan ja dispersion stabilointi (Evilampi, 1990). Kostutusvaiheessa nestemäinen väliaine syrjäyttää ilman pigmentin pinnalta. Kostumisnopeuteen vaikuttaa nesteen viskositeetin ja pintajännityksen lisäksi pigmenttipartikkelin pinta. Hienojakoisenakaan pigmentti ei dispergoidu nesteeseen, jota sen pinta hylkii. Erilaisilla orgaanisilla ja epäorgaanisilla pintakäsittelyillä voidaan vaikuttaa sen pintaominaisuuksiin siten, että dispergoituvuus paranee.

Suuria ja kovia agglomeraatteja sisältävä pigmentti vaatii tehokasta jauhatusta, ennen kuin hienojakoinen ja stabiili dispersio saadaan aikaan. Dispergoituvuuden kannalta pigmentin tulisi jauhautua siten, että sen hiukkaskoko olisi optimialueella ja hiukkaskokojakauma mahdollisimman kapea.

Dispersiossa partikkelit pyrkivät flokkuloitumaan. Flokkuloitumista voidaan estää stabiloimalla dispersiota suurimolekyylisillä orgaanisilla yhdisteillä, jotka pigmentin pinnalle adsorboituessaan pitävät pigmenttihiukkaset etäällä toisistaan (steerinen stabilointi). Toisaalta sopivilla lisäaineilla voidaan vaikuttaa pigmentin pintavarauksiin siten, että pigmenttihiukkaset hylkivät toisiaan (sähköinen stabilointi). Usein kullekin käyttökohteelle on kehitetty soveltuvalla tavalla jälkikäsitellyt pigmentit (Evilampi, 1990).

2.3.5 Sään- ja valonkesto

Titaanidioksidia sisältävien maalien altistaminen vaihtuville sääolosuhteille, kosteudelle, auringolle ja lialle johtaa liituuntumiseen. Tällöin maalikalvo muuttuu kiiltävästä taiseisesta pinnasta himmeäksi ja liituavaksi UV-säteilyn aikaansaamien fotokemiallisten ja -katalyyttisten reaktioiden vaikutuksesta. Fotokemiallisessa hajoamisessa maalin sideaine absorboi UV-valoa, jolloin ilman hapen ja kosteuden vaikutuksesta suuret sideainemolekyylit hajoavat. Fotokatalyyttistä hajoamista tapahtuu, kun titaanidioksidi absorboi UV-säteilyä. Tällöin vapautuu atomaarista happea, joka toimii sideaineen hajottajana. UV-säteily voi myös aiheuttaa Ti^{4+} -ionin pelkistymisen Ti^{3+} -ioniksi, mikä aiheuttaa pigmentin tummumisen siniharmaaksi (Blakey ja Hall, 1988).

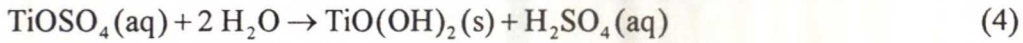
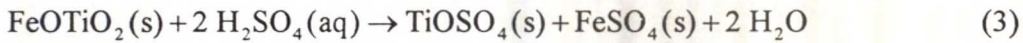
Anataasin fotokatalyyttisen vaikutuksen on todettu olevan suuremman kuin rutiilin. Gesenhuesin (1994) mukaan rutiilipigmentin sisältämä jäännösanataasi on keraantynyt pigmentin pintaan. Rutiilin valmistuksessa stabiilisuutta pyritään lisäämään ensinnäkin lisäämällä rutiilihilaan stabiloivia aineita, esim. sinkkiä ja alumiinia, sekä toiseksi jälkikäsitellyssä pinnoittamalla pigmentti värittömillä epäorgaanisilla yhdisteillä, esim. pii-, alumiini- ja zirkoniumoksidoilla (Blakey ja Hall, 1988; Woditsch ja Westerhaus, 1992).

2.4 Titaanidioksidipigmenttien valmistus

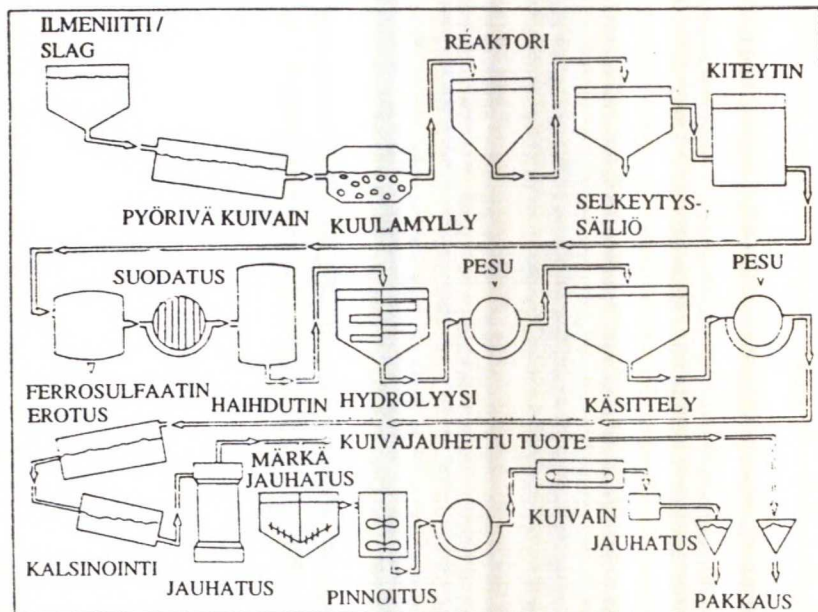
Titaanidioksidipigmenttien teollisista valmistusmenetelmistä uudempaa kloridiprosessia on käytetty vuodesta 1948 (Cremer, 1992). Vanhemmalla sulfaattiprosessilla valmistettiin vuonna 1985 65 % maailman titaanidioksidipigmenteistä (Layman, 1995). Vuonna 1994 sulfaattiprosessin osuus oli laskenut 46 %:iin ja vuonna 2000 ennustetaan sillä valmistettavan enää 38 % pigmentistä. Kloridiprosessia on pidetty ympäristöystävällisempänä. Menetelmien suora vertailu on kuitenkin hankalaa, koska ympäristövaikutukset riippuvat suuresti prosessissa käytettävistä raaka-aineista, jätevesien käsittelystä, energian kulutuksesta sekä sivutuotteiden kehitystyön tasosta kussakin yrityksessä. Nykyisin lähes kaikki uudet tehtaat toimivat kloridiprosessilla.

2.4.1 Sulfaattiprosessi

Kuvassa 3 on esitetty titaaniidioksidin valmistus sulfaattimenetelmällä. Sulfaattiprosessissa titaanipitoinen malmi reagoi rikkihapon kanssa muodostaen titaanioksisulfaattia, joka hydrolysoidaan hydratoituneeksi oksidiksi. Tämä kalsinoidaan titaaniidioksidiksi. Prosessia voidaan kuvata seuraavilla yksinkertaistetuilla reaktioyhtälöillä:



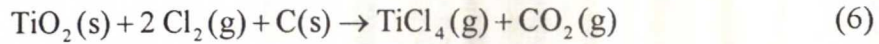
Raaka-aineena sulfaattiprosessissa käytetään pääasiassa ilmeniittiä (FeTiO_3) sekä rauta-titaanikuonaa. Malmi kuivataan, jauhetaan ja liuotetaan rikkihappoon (Blakey ja Hall, 1988; Woditsch ja Westerhaus, 1992). Liuotuksessa seoksen lämpötila nostetaan n. 160 °C:een, jolloin eksoterminen reaktio alkaa. Reaktiotuotteena saatava massa liuotetaan veteen tai laimeisiin kierto happoihin ja kolmenarvoinen ferrirauta pelkistetään rautaromun avulla kahdenarvoiseksi. Selkeytetystä lietteestä erotetaan kiteyttämällä rauta(II)sulfaattiheptahydraattia ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Liuos väkevöidään ja hydrolysoidaan noin 110 °C:ssa. Hydrolyysissä lisätään joko anataasi- tai rutiilimuotoisia kideytimiä riippuen siitä kumpaa tuotetta halutaan. Saostettu titaaniidioksidihydraatti suodatetaan, pestään ja kalsinoidaan. Kalsinoitu pigmentti jauhetaan ja jälkikäsitellään. Jauhatusessa tavoitteena on murskata kalsinoinnissa muodostuneet agglomeraatit mahdollisimman täydellisesti. Jälkikäsitelyn tarkoituksena on parantaa pigmentin sään- ja valonkestoa sekä dispergoituvuutta (Blakey ja Hall, 1988; Woditsch ja Westerhaus, 1992).



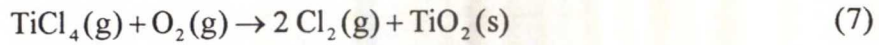
Kuva 3 TiO₂-pigmenttien valmistus sulfaattimenetelmällä (Blakey ja Hall, 1988).

2.4.2 Kloridiprosessi

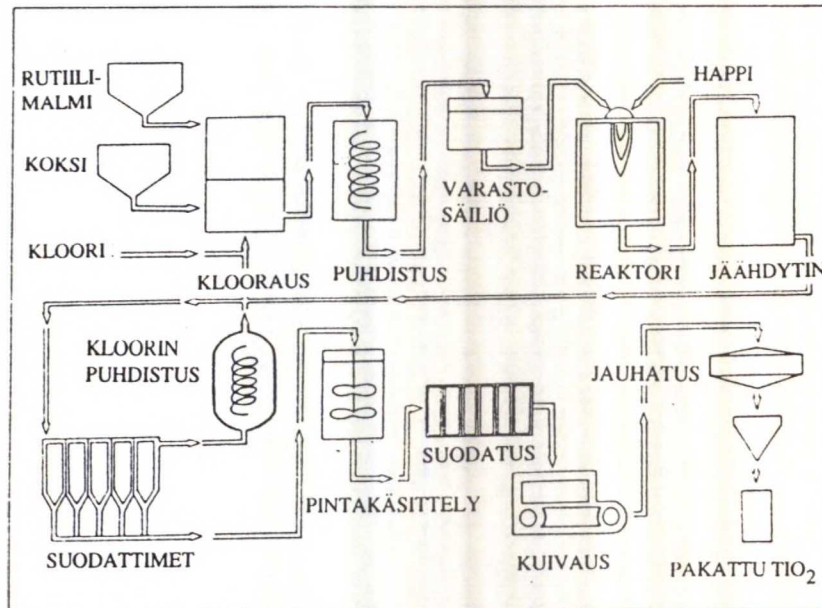
Kuvassa 4 on esitetty titaaniidioksidin valmistus kloridiprosessilla. Kloridiprosessissa raaka-aineena käytetään yleensä joko synteettistä tai mineraalirutiilia. Kuivattu malmi syötetään leijutusreaktoriin, jossa se konvertoidaan koksi ja kloorikaasun avulla titaanitetrakloridiksi:



Titaanitetrakloridin, pölyn ja epäpuhtaushöyryjen seos jäähdytetään, jolloin useimmat epäpuhtaudet saadaan erotettua. Nesteytetty titaanitetrakloridi puhdistetaan muun muassa tislaamalla ja hapetetaan sen jälkeen puhtaalla hapella:



Hapetuksessa reaktoriin voidaan syöttää myös rutiiliytimiä. Reaktio suoritetaan kaasufaasissa noin 1200 °C:ssa. Vapautuva kloori kierrätetään takaisin leijutusreaktoriin. Muodostuva rutiilipigmentti jälkikäsitellään vastaavalla tavalla kuin sulfaattiprosessissa (Blakey ja Hall, 1988; Woditsch ja Westerhaus, 1992).



Kuva 4 Titaaniidioksidipigmenttien valmistus kloridimenetelmällä (Blakey ja Hall, 1988).

2.4.3 Eri valmistusmenetelmien edut ja haitat

Erot kloridi- ja sulfaattimenetelmillä valmistetuissa pigmenteissä aiheutuvat eri raaka-aineista, erilaisesta puhdistuksesta ja erilaisesta kiteen kasvusta (Cremer, 1992). Kloridimenetelmän etuna on hyvin puhdas tuote, jonka mahdollistaa titaanitetrakloridin puhdistus tislamalla. Sulfaattiprosessissa vastaava puhtaus saadaan aikaan monivaiheisilla pesuilla. Kloridiprosessilla valmistetun tuotteen kirkkaus on yleisesti parempi kuin sulfaattiprosessilla valmistetun (Blakey ja Hall, 1988).

Valmistettaessa titaanidioksidipigmenttejä sulfaattimenetelmällä voidaan käyttää edullisempia raaka-aineita kuin kloridiprosessissa (Cremer, 1992; Blakey ja Hall, 1988). Myös tehtaan rakennuskustannukset ovat sulfaattiprosessilla pienemmät. Toisaalta kloridiprosessin kustannuksia alentaa sen läpimenoaika, joka on huomattavasti lyhyempi kuin sulfaattiprosessilla. Rutiilipigmenttien lisäksi sulfaattimenetelmällä voidaan valmistaa myös anataasipigmenttejä. Kloridiprosessilla valmistettuja anataasipigmenttejä ei ole markkinoilla.

Sulfaattimenetelmän suurin haitta on suuri jätehappomäärä, 2,4 - 3,5 tonnia väkevää rikkihappoa yhtä tuotettua TiO_2 -tonnia kohti (Woditsch ja Westerhaus, 1992). Sulfaattiprosessissa syntyy määrällisesti enemmän jätteitä, mutta kloridiprosessissa syntyy hyvin myrkyllisiä metalliklorideja. Kloridiprosessissa haittana on lisäksi kloori-, titaanitetrakloridi- ja happikaasupäästöjen riski. Käytettäessä raaka-aineena synteettistä rutiilia jäteongelma siirtyy osittain raaka-aineen toimittajalle rutiilin valmistusprosessissa syntyvien päästöjen vuoksi (Blakey ja Hall, 1988).

Sulfaattimenetelmää käyttävien yritysten on sekä taloudellisista että ympäristön-suojelullisista syistä panostettava kilpailukykyä parantamiseksi jätteiden käsittelyyn sekä kustannusten alentamiseen (Layman, 1995). Suureksi osaksi panosprosessina toimivaa sulfaattimenetelmää on pyrittävä tehostamaan verrattuna jatkuvatoimiseen kloridiprosessiin.

3 TITAANIDIOKSIDIN VALMENNUS JA KALSINOINTI

Titaanidioksidipigmentin valmistuksessa sulfaattimenetelmällä kalsinointivaiheen tarkoituksena on muuttaa lähes amorfinen titaanidioksidihydraatti kiteiseen muotoon sekä poistaa titaanidioksidihydraattiin pesussa jäänyt rikkihappo (Barksdale, 1945). Kalsinoitavaan titaanidioksidihydraattiin lisätään ennen kalsinointia yhdisteitä, jotka säätelevät rutiloitumista sekä pigmenttikiteen kehittymistä halutun kokoiseksi ja muotoiseksi. Näiden yhdisteiden lisäämistä kutsutaan valmennukseksi. Lisättävien valmennuskemikaalien avulla voidaan säädellä mm. kalsinoinnin poiston kirkkautta, sävyä, jauhautuvuutta, kidekokoa ja kidemuotoa haluttuun suuntaan (Huidanlahti, 1987).

3.1 Eri valmennustavat

Tehdasprosessissa valmennus voidaan suorittaa joko liete-, rumpu- tai kuivavalmennuksena (Huidanlahti, 1987). Kemikaalien tulee sekoittua mahdollisimman tasaisesti titaanidioksidihydraattimassaan. Lietevalmennuksessa kemikaalit lisätään massaan vesiliuoksena valmennussäiliössä. Haittana ovat kemikaalihäviöt uunin syöttösuotimella. Rumpuvalmennuksessa kemikaalit lisätään uunin syöttösuotimelle välittömästi ennen kalsinointia. Kuivavalmennuksessa kemikaalit lisätään kiinteässä olomuodossa. Sekoituminen ei rumpu- ja kuivavalmennuksessa ole yhtä tehokasta kuin lietevalmennuksessa. Eri lisäysmenetelmiä voidaan myös yhdistää esimerkiksi siten, että osa kemikaaleista lisätään lietteeseen ja osa uunin syöttösuotimelle.

3.2 Valmennuskemikaalit

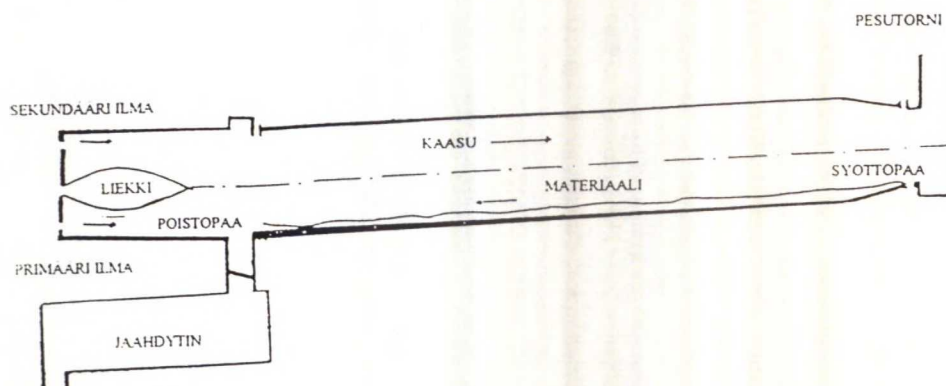
Yleisimmin valmennuksessa käytetään alkalimetalliyhdisteitä, erityisesti kaliumsuoloja, sekä fosforihappoa, sinkki-, alumiini- ja antimonioksideja. Valmennusvaiheessa voidaan lisätä myös kidealkioita (Woditsch ja Westerhaus, 1992). Valmennuskemikaalit lisätään yleensä rumpuvalmennuksena kalsinointiuunin syöttöön. Kemikaalit lisätään useimmiten liuosmuodossa, koska ne saadaan tällöin sekoittumaan tasaisesti (Huidanlahti, 1987).

Kemira Pigments Oy:ssä valmennukset jaetaan yleensä kahteen ryhmään, sinkki- ja alumiinivalmennuksiin. Sinkki- ja alumiinikemikaalien lisäksi valmennuksessa käytetään pigmentin käyttökohteesta riippuen tietyt määrät muita tarvittavia kemikaaleja.

3.3 Kalsinointi

Kalsinointi on yksi titaanidioksidin valmistuksen kriittisimmistä vaiheista. Liian korkeaa lämpötilaa tai pitkää kalsinointiaikaa käytettäessä tuote kovettuu ja sen kirkkaus ja sävy heikkenevät. Alikalsinoidulla tuotteella sen sijaan kirkkaus ja sävy ovat hyvät, mutta värjäysvoima ja peittokyky eivät ole parhaimmillaan (Barksdale, 1945). Korkeassa lämpötilassa kalsinoitaessa tuotteen fotostabiilisuus ja säänkesto paranevat (Gesenhues, 1994).

Tehdasmittakaavassa kalsinointi tapahtuu jatkuvatoimisena pyörivässä kaltevassa uunissa (kuva 5), jossa lämpötila syöttöpäässä on noin 300 °C ja loppupäässä noin 1000 °C (Blakey ja Hall, 1988; Woditsch ja Westerhaus, 1992). Uunin syöttöpäässä valmennettu liete aluksi kuivuu eli siitä poistuu kemiallisesti sitoutumaton vesi. Sen jälkeen massasta poistuu sitoutunut hydraattivesi. Lämpötilan kohotessa edelleen massaan jäänyt vapaa rikkihappo poistuu ja sen sisältämät sulfaatit alkavat hajota vapauttaen rikin oksideja. Uunin loppupään kalsinointivyöhykkeessä, yli 600 °C lämpötilassa, tapahtuu titaanidioksidikiteiden muodostuminen eksotermisenä reaktiona sekä kiteiden kasvu lopulliseen kokoonsa. Tässä vaiheessa uunin toimintaa säätämällä määrätään myös se, kuinka suuri osa tuotteesta on rutiilia ja kuinka suuri osa anataasia. Yleensä rutiilipigmentti sisältää noin 99 % rutiilia.



Kuva 5 Kalsinointiuuni (Dumont ja Belanger, 1978).

Kalsinointiuunin toimintaa voidaan säädellä useilla eri prosessiparametreilla, joita ovat mm. lämpötila, uunin pyörimisnopeus, syöttönopeus, syötön kiintoainepitoisuus sekä palamisilman määrä (Huidanlahti, 1987). Tavallisesti uunia ohjataan säätämällä lämpötilaa siten, että tuotteen rutiilipitoisuus saadaan ohjearvoalueelle.

4 KALSINOINTITAPAHTUMA

Teollisesti titaanisulfaattiliuoksesta hydrolysoimalla valmistetun titaanidioksidimassan koostumus ennen kalsinointia voidaan esittää empiirisellä kaavalla $\text{TiO}_2 \cdot x\text{SO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, jossa x ja y vaihtelevat valmistusmenetelmästä riippuen. Materiaali on rakenteeltaan hyvin pienikiteisestä anataasista muodostuneita agglomeraatteja (Sullivan ja Cole, 1959; Mackenzie ja Melling, 1974a), joiden kidekoko on Epplerin (1987) mukaan noin 6 nm. Björklund (1980) on todennut Kemira Pigments Oy:n pestyn TiO_2 -massan sisältävän 7-8 % titaanidioksidin määrästä sulfaattia. Sullivanin ja Colen (1959) mukaan sulfaattipitoisuus sulfaattiprosessilla valmistetussa titaanidioksidihydraatissa on noin 9 %. Vesi on adsorboituneena anataasin pintaan sekä partikkeliön onkaloihin. Kalsinoinnissa vesi haihtuu noin 150 °C:ssa ja rikkitrioksidi noin 650 °C:ssa. Anataasirutiilimuunnos tapahtuu eksotermisena reaktiona noin 900 °C:ssa.

4.1 Kiteen kasvu

Pigmentin kidekoko riippuu anataasikiteiden kasvun kinetiikasta, sintrautumisesta ja rutiloitumisesta (Sullivan ja Cole, 1959). Kidekoko puhtaalla anataasilla kasvaa nopeasti rutiloitumisen alettua 600 °C yläpuolella (Yoganarasimhan ja Rao, 1962). Teollisesti sulfaattihydrolyysillä valmistetun anataasin kidekoko kasvaa lämpötilan kasvaessa hitaasti alle 600 °C:ssa ja nopeutuen korkeammissa lämpötiloissa. Alhaisissa lämpötiloissa kiteet ovat huomattavasti lyhyempiä c -akselin suunnassa kuin a -akselin suunnassa. Korkeissa lämpötiloissa tämä ero katoaa, eli kiteen kasvu näyttää tapahtuvan suureksi osaksi c -akselin suuntaan (Sullivan ja Cole, 1959).

Anataasihydraatin kidekoon kasvu noudattaa Mackenzien ja Mellingin (1974a) mukaan viidennen asteen nopeuslakia lämpötilavälillä 680-900 °C. Viidennen asteen riippuvuus selittyy pintadiffuusioprosessilla, jossa vesihöyry muodostaa pinnalle joko OH-ryhmiä tai liikkuvia Ti-OH -ryhmiä, jotka lisäävät kationivakanssien määrää. Reaktioatmosfääri vaikuttaa siten huomattavasti kidekookoon. Nopeimmin kidekoon kasvu tapahtuu kosteissa tai pelkistävässä atmosfääreissä (Mackenzie ja Melling, 1974b). Pelkistävä atmosfääri nopeuttaa kidekoon kasvua ja alentaa kasvuprosessin aktivaatioenergiaa. Aktivaatioenergian pieneneminen selittyy pelkistävän atmosfäärin aiheuttamilla hilavirheillä.

4.2 Sintrautuminen

Kalsinoinnin aikana tapahtuu myös kiteiden sintrautumista. Kiteet agglomeroituvat sitä voimakkaammin, mitä korkeampi on kalsinointilämpötila, mistä aiheutuu tuotteen kovettuminen ja jauhautuvuuden huononeminen lämpötilaa nostettaessa (Huidanlahti, 1987). Sintrautumisesta aiheutuva partikkelikoon kasvu nopeutuu huomattavasti yli 600 °C lämpötiloissa (Sullivan ja Cole, 1959).

Sintrautumisen ensimmäinen vaihe on kiteiden yhtyminen ja aineensiirtoa välittävien "kaulojen" muodostuminen niiden välille. Kiteiden välinen aineensiirto ja yhteensulautuminen voi tapahtua pintadiffuusion, raerajadiffuusion, hiladiffuusion, haihtumis-tiivistymismekanismien ja plastisen virtauksen avulla. Lisäaineet ja epäpuhtaudet vaikuttavat titaanidioksidin sintrautumiseen ainakin kolmella tavalla (Mackenzie, 1975c):

- (1) vaikuttamalla kiteen kasvuun ennen sintrautumista
- (2) vaikuttamalla diffuusioon ja aineensiirtoon aiheuttamalla kiteeseen anio-nivakansseja, jotka toimivat diffuusioreitteinä
- (3) muodostamalla raerajalle nestefaasin edistään siten haihtumista ja tiivistymistä, plastista virtausta ja diffuusiota rakeiden välillä.

Mackenzien (1975c) mukaan titaanidioksidin sintrautumista edistävät massaan ennen kalsinointia sekoitettuna erityisesti Bi_2O_3 , CuO , Li_2CO_3 , PbO_2 , LiF , MnO_2 ja Al_2O_3 . Pelkistävä ja kostea atmosfääri edistää sintrautumista. Vesihöyry vaikuttaa sintrautumiseen kahdella tavalla: se toimii ydintymistä nopeuttavana aineena saaden aikaan helposti sintrautuvia pieniä kiteitä sekä toisaalta helpottaa aineensiirtoa raerajojen yli.

4.3 Faasinmuutos anataasista rutiiliksi

Kalsinoinnin loppuvaiheessa juuri ennen muuttumista rutiiliksi anataasihila laajenee. Syntyvä rutiilihila on myös aluksi laajentunut, mutta kutistuu nopeasti edelleen kuumennettaessa (Sullivan ja Cole, 1959; Yoganarasimhan ja Rao, 1962).

Faasinmuutos anataasista rutiiliksi voidaan esittää seuraavasti (Yoganarasimhan ja Rao, 1962; Sullivan ja Cole, 1959):

Anataasi I ↓ $\approx 620\text{ }^{\circ}\text{C}$	kokoonpuristunut muoto (järjestynyt hila) displasiivinen muunnos
Anataasi II ↓ $\approx 620\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$	avoin, laajentunut muoto (epäjärjestynyt hila) rekonstruktiiivinen muunnos
Rutiili II ↓ yli $650\text{ }^{\circ}\text{C}$	avoin muoto (epäjärjestynyt hila) displasiivinen muunnos
Rutiili I	kokoonpuristunut muoto (järjestynyt hila)

4.3.1 Rutiloitumisreaktion kinetiikka

Rutiloitumisreaktion on kirjallisuudessa useimmiten kerrottu noudattavan ensimmäisen kertaluvun kinetiikkaa (Yoganarasimhan, 1963; Yoganarasimhan ja Rao, 1962; Suzuki ja Kotera, 1962; Sullivan ja Coleman, 1962). Czanderna (1957) on pitänyt toisen kertaluvun kineettistä yhtälöä sopivimpana. Shannon ja Pask (1965) sekä Mackenzie ja Melling (1975b) ovat todenneet, että rutiloitumisen reaktiokinetiikkaa voidaan kuvata yhtä hyvin ensimmäisen kertaluvun, kutistuvan pallomaisen rajapinnan sekä ydintymisen ja kiteen kasvun reaktionopeusyhtälöillä. Suzuki ja Tukuda (1969) sekä Hishita *et al.* (1983) ovat käyttäneet ns. Avramin yhtälöä. Eri nopeuslait on esitetty liitteessä 1.

Mainittavaa rutiloitumista ei puhtaalla anataasilla tapahdu alle $610\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa (Czanderna *et al.*, 1957; Yoganarasimhan ja Rao, 1962), mutta yli $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa reaktio etenee hyvin nopeasti (Czanderna *et al.*, 1957). Puhtaan anataasin rutiloitumisen on todettu noudattavan eksponentiaalista nopeuslakia ja sen aktivaatioenergia on ollut noin 380 kJ/mol (Yoganarasimhan ja Rao, 1962).

Titaanisulfaattiliuoksesta hydrolysoimalla valmistetun anataasin rutiloituminen tapahtuu huomattavasti korkeammassa lämpötilassa kuin puhtaan anataasin, eikä sulfaattia epäpuhtautena sisältävä anataasi rutiloidu havaittavasti enää alle $695\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa (Yoganarasimhan ja Rao, 1962). Sulfaattihydrolyysillä valmistetun anataasin rutiloitumisessa on todettu induktioaika, joka lyhenee lämpötilan kasvaessa (Yoganarasimhan ja Rao, 1962; Sullivan ja Cole, 1959). Riittävän korkeassa lämpötilassa sulfaattipitoisenkin anataasin rutiloitumisen on havaittu muuttuvan eksponentiaaliseksi. Induktioaika liittyy Sullivanin ja Colen mukaan rutiiliydinten muodostumiseen. Kun

oikean kokoisia rutiiliytimiä on muodostunut oikea määrä, reaktio etenee nopeasti ensimmäisen asteen reaktiona. Aktivaatioenergia riippuu anataasin alkuperästä ja on ollut noin 420 kJ/mol. Frekvenssitekijä on ollut noin 10^{20} - 10^{22} h⁻¹ (Sullivan ja Cole, 1959). Lisäys sulfaattipitoisuudessa on nostanut aktivaatioenergiaa (380 kJ/mol puhtaalla anataasilla, 500 kJ/mol sulfaattipitoisuudella 1 atomi-%) (Yoganarasimhan ja Rao, 1962). Induktioajan lyhenemisen lämpötilan kasvaessa on päätelty aiheutuvan ydintymisvaiheen herkkyydestä lämpötilan muutoksille. Sullivan ja Coleman (1962) ovat tutkineet rikkiatrioksidin poistumista titaanidioksidihydraattia kalsinoitaessa, mutta eivät ole havainneet yhteyttä rikkiatrioksidi- ja rutiilipitoisuuksien välillä.

Suzukin ja Koteran (1962) mukaan titaanisulfaattiliuoksesta hydrolysoimalla valmistetun anataasin rutiloituminen tapahtuu ilmassa 750-800 °C:ssa ja noudattaa ensimmäisen kertaluvun yhtälöä. Rutiloitumisnopeudessa on ollut samalla tavalla valmistettujen näytteiden välillä eroja. Aktivaatioenergiat eri näytteillä ovat olleet lähes samat, joten ero on saattanut aiheutua erilaisten partikkelikokojen vaikutuksista Arrheniuksen yhtälön frekvenssitekijään.

Pieni partikkelikoko ja partikkelien suuri ominaispinta suosivat Yoganarasimhanin ja Raon (1962) mukaan rutiloitumista, mutta eivät vaikuta aktivaatioenergiaan. Suzuki ja Tukuda (1969) ovat valmistaneet titaanidioksidia sekä sulfaatti- että kloridimenetelmällä. Kloridimenetelmällä anataasinäyte on valmistettu kuumentamalla typpi-virrassa 650 °C lämpötilassa puhdasta titaanitetrakloridia ja happea. Kalsinoitaessa samassa lämpötilassa sulfaatti- ja kloridimenetelmällä valmistettua titaanidioksidia kloridiprosessilla valmistettu on rutiloitunut aluksi nopeammin, koska siinä on ollut enemmän pienikokoisia partikkeleita. Aktivaatioenergioissa eri menetelmillä valmistettujen näytteiden välillä ei ole ollut eroa.

4.3.2 Lisäaineiden vaikutus rutiloitumiseen

Erilaiset vieraat ionit, joko raaka-aineesta aiheutuvat epäpuhtaudet tai valmistuksessa tarkoituksella lisätyt lisäaineet, aiheuttavat anataasiin hilavirheitä, jotka toimivat rutiilidealkioiden kehittymiskohtina (Mackenzie ja Melling, 1975b). Mekanismiin, jolla vieras ioni edistää rutiloitumista, kuuluu Ti⁴⁺-ionin korvautuminen anataasihilassa hapetusasteeltaan alemmilla kationeilla. Elektroneutraalisuuden säilymiseksi tällöin syntyy anionivakansseja, jotka helpottavat hilan uudelleenjärjestäytymistä.

Vieraan ionin tehokkuus rutiloitumisen edistäjänä riippuu sen koosta ja hapetusasteesta sekä useammalla hapetusasteella esiintyvillä ioneilla stabiileimmasta hapetusasteesta. Joillakin lisäaineilla kiinteiden liuosten tai titanaattifaasien muodostuminen voi myötävaikuttaa rutiloitumiseen (Mackenzie ja Melling, 1975a). Taulukossa 2 on esitetty joidenkin alkuaineiden ionisäteitä.

Taulukko 2 Eri alkuaineiden ionisäteitä (Weast, 1988).

Alkuaine	Varaus	Ionisäde (Å)	Alkuaine	Varaus	Ionisäde (Å)
Al	+3	0,51	Mo	+6	0,62
Co	+3	0,63	Nb	+5	0,69
Cr	+2	0,72	Ni	+2	0,69
	+3	0,63	Sb	+3	0,76
Cu	+2	0,72		+5	0,62
Fe	+2	0,74	Sn	+4	0,71
	+3	0,64	Ti	+4	0,68
Li	+1	0,68	V	+4	0,63
Mg	+2	0,66	Zn	+2	0,74
Mn	+4	0,60	Zr	+4	0,79

Shannonin (1964) mukaan rutiloitusreaktion aktivaatioenergian voidaan ajatella muodostuvan happiatomien tiiveimmän pakkautumisen muodonmuutokseen tarvittavasta energiasta sekä Ti-O-sidosten katkeamiseen tarvittavasta energiasta. Hän on arvioinut epäpuhtauksien vaikutusta seuraavasti:

- (1) Interstitiaaliin hilapaikkoihin sijoittuvat sekä substitutionaaliin paikkoihin sijoittuvat Ti^{4+} -ionia suuremmat epäpuhtausionit kasvattavat muodonmuutokseen tarvittavaa energiaa, elleivät anionivakansseja lisäämällä vähennä faasimuunnoksessa rikkoutuvien Ti-O-sidosten määrää. Ne siis hidastavat rutiloitumista.
- (2) Substitutionaalisen kiinteän liuoksen muodostavat ja anionivakansseja lisäävät epäpuhtaudet pienentävät muodonmuutosenergiaa ja vähentävät niiden Ti-O-sidosten määrää, joiden tulee katketa rutiloitumisessa. Näin vaikuttavat ionit nopeuttavat rutiloitumista ja alentavat tarvittavaa kalsinointilämpötilaa.

Happivakansseja lisäävät hapetusasteeltaan alle neljän arvoiset, ionisäteeltään pienet ionit, jotka voivat sijoittua rakenteeseen substitutionaalisesti. Näitä ovat esim. Cu^{2+} -, Co^{2+} - ja Li^+ -ionit. Vastaavasti hapetusasteeltaan neljää suurempien ionien, esim. P^{5+} ja S^{6+} , on päätelty vähentävän anionivakanssien määrää ja hidastavan reaktiota (Shannon 1964; Shannon ja Pask, 1965).

Shannon ja Pask (1965) ovat todenneet 1 % CuO -lisäyksen alentavan faasinmuutoslämpötilaa noin $200\text{ }^{\circ}\text{C}$:lla ja nostavan aktivaatioenergiaa noin $210\text{--}290\text{ kJ/mol}$. Heald ja Weiss (1972) ovat tutkineet 0,1 % Fe_2O_3 -lisäyksen vaikutusta pelkistävässä atmosfäärissä ja todenneet sen nostavan myös aktivaatioenergiaa (rautalisäyksellä 520 kJ/mol , ilman lisäystä 420 kJ/mol). Mackenzien ja Mellingin (1975b) tutkimuksissa sekä CuO , Fe_2O_3 , MnO_2 , LiF ja Li_2CO_3 ovat nostaneet aktivaatioenergiaa $170\text{--}250\text{ kJ/mol}$ sekä samalla alentaneet reaktiolämpötilaa merkittävästi. Voimakkain on ollut litiumfluoridin ja kuparioksidin vaikutus. Iidan ja Ozakin (1961) mukaan NiO -, CoO -, Fe_2O_3 -, CuO -, MoO_3 - ja MnO_2 -lisäykset edistävät rutiloitumista ja partikkelien kasvua. Myös MgO -lisäyksen on kerrottu edistävän rutiloitumista (Barksdale, 1945).

Shannon ja Pask (1965) ovat esittäneet neljä mahdollista syytä aktivaatioenergian kasvuun:

- (1) vieraiden ionien diffuusio rakenteeseen,
- (2) anionivakanssien muodostuminen,
- (3) uusien titanaattiyhdisteiden muodostuminen,
- (4) kiinteiden liuosten muodostuminen.

Aktivaatioenergian lisäys ei ilmeisesti ole riippuvainen ainoastaan yhdestä vaikutusmekanismista, vaan useiden edellä mainittujen tekijöiden yhteisvaikutuksesta (Mackenzie ja Melling, 1975b). Yleisesti rutiloitumista helpottavat lisäaineet aiheuttavat anataasirakenteeseen epäjärjestyneitä alueita, jotka järjestyvät helposti korkeissa lämpötiloissa energeettisesti edullisemmaksi rutiilirakenteeksi.

Harvinaisten maametallien oksidien (Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3) on kuivaan anataasiin sekoitettuna todettu ehkäisevän rutiloitumista muodostaen titanaattifaaseja (Hishita *et al.*, 1983). Harvinaisten maametallien ionien on päätelty liukenevan anataasihilaan asettuen interstitiaaliin hilapaikkoihin. Tällöin syntyvästä kiinteästä liuoksesta aiheutuen happivakanssien määrä vähenee, jolloin rutiilikidealkioiden muodostuminen vaikeutuu.

4.3.3 Kalsinointiatmosfäärin vaikutus rutiloitumiseen

Atmosfäärin vaikutuksesta kalsinointiin on esitetty osin ristiriitaisia tutkimustuloksia. Czandernan *et al.* (1958) mukaan kalsinointiatmosfääri (vakuumi/ilma) ei ole merkittävästi vaikuttanut rutiloitumiseen. Ainoastaan tuotteen sävyssä on ollut eroa. Shannon ja Pask (1965) ovat todenneet vakuumin hidastavan rutiloitumista ilmaan verrattuna.

Iidan ja Ozakin (1961) mukaan rutiloituminen on hidastunut hapen osapaineen noustessa ohivirtaavassa ilmassa. Virtaavassa ilmassa rutiloituminen on nopeampaa kuin staattisessa veden nopeamman haihtumisen vuoksi. Suzukin ja Koteran (1962) mukaan sen sijaan rutiloituminen on nopeampaa hapessa kuin ilmassa.

Klooripitoinen atmosfääri edistää anataasin rutiloitumista (Gamboa ja Pasquevich, 1992). Kloorin vaikutus perustuu kahteen samanaikaisesti tapahtuvaan mekanismiin, aineensiirtoon kaasufaasissa ja happivakanssien muodostumiseen. Kaasufaasissa TiCl_4 -välivaiheen kautta tapahtuva aineensiirto edistää rutiiliydinten muodostumista ja kiteen kasvua anataasin pinnalla. Happivakanssien muodostuminen titaanidioksidin pinnan happiatomien reagoidessa adsorboituneen kloorin kanssa puolestaan edistää ydintymistä ja kasvua bulkkimateriaalissa.

Pelkistävä atmosfääri edistää faasitransformaatiota, koska se lisää anionivakanssien muodostumista (Heald ja Weiss, 1972; Shannon ja Pask, 1965). Teollisen pigmenttien valmistuksen kannalta on kuitenkin tärkeää, että kalsinointi-ilmassa on riittävästi happea. Kun happea on liian vähän, neljänarvoinen titaani pelkistyy kolmenarvoiseksi, mikä aiheuttaa pigmenttiin kirkkaushäiriöitä ja värin tummumista.

5 ERI VALMENNUSKEMIKAALIEN VAIKUTUS KALSINOINTIIN JA TUOTTEEN OMINAISUUKSIIN

Valmennuskemikaalien vaikutuksesta titaanidioksidipigmentin valmistukseen ja ominaisuuksiin on olemassa runsaasti kirjallisuutta. Eri tutkimuksia on kuitenkin vaikea verrata keskenään, koska kemikaalien vaikutus riippuu hyvin paljon kalsinoitavasta materiaalista, sen sisältämistä epäpuhtauksista sekä kalsinointiolosuhteista ja lisättävän kemikaalin olomuodosta.

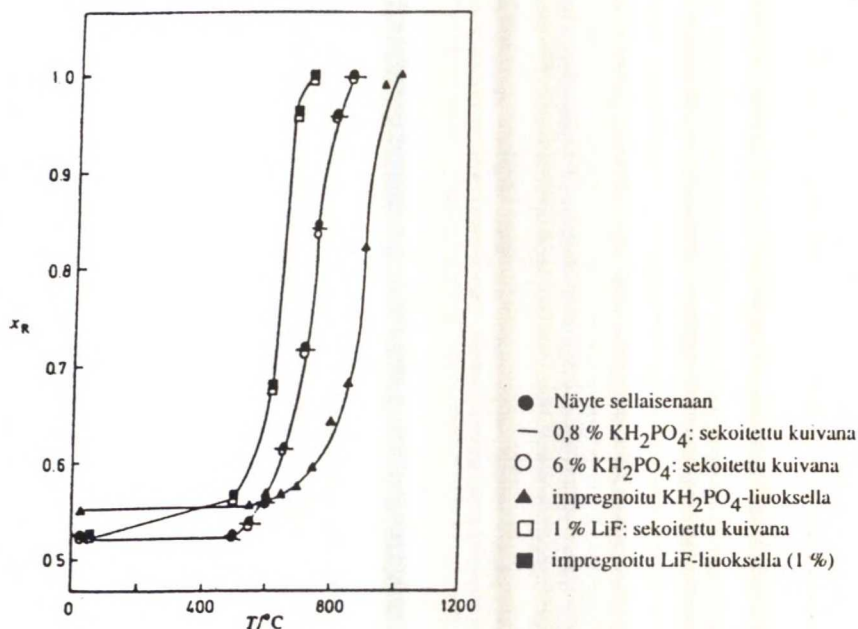
Valmennuksessa lisätty kationi vaikuttaa pääasiallisesti tuotteen ominaisuuksiin. Anionin vaikutus kalsinointiin ja tuotteen laatuun on toissijainen (Blechta ja Lavicka, 1967a). Yleisesti ottaen ylisuuret kemikaalimäärät ovat aina pigmentille haitallisia.

5.1 Fosfori

Fosforin on todettu ruskistavan hieman pigmentin sävyä. Sen on myös todettu parantavan kalsinoinnin poiston jauhautuvuutta. Lisättyjen fosforikemikaalien on todettu kalsinoinnissa oksidoituvan P_2O_5 :ksi (Huidanlahti, 1987). Fosforia lisätään rutiilipigmenttiin tietty määrä säätelämään rutiilikiteen kasvua ja rutiloitumista kalsinoinnin loppuvaiheissa (Morterra ja Cerrato, 1991). Anataasipigmentteihin lisätään rutiilipigmenttejä suurempi fosforimäärä estämään rutiloitumista.

Useat tutkijat ovat havainneet fosfaatti-ionin vaikeuttavan rutiloitumista (Daßler, 1988; Debnath ja Chaudhuri, 1992; Garbassi *et al.*, 1987; Rao *et al.*, 1959; Sastry, 1965; Criado ja Real, 1983; Huidanlahti, 1987). Blechta *et al.* (1967b) sen sijaan eivät ole havainneet fosforihapon vaikuttavan rutiloitumiseen. Sen on kuitenkin todettu heikentävän värjäysvoimaa ja nostavan värjäysvoimaoptimin saavuttamiseen tarvittavaa kalsinointilämpötilaa. Ratajskan ja Dabrowskin (1993) mukaan fosforihappolisäys alle 0,2 % P_2O_5 -pitoisuutena edistää rutiloitumista ja suurempina pitoisuuksina estää sitä.

Criado ja Real (1983) ovat todenneet fosfaatti-ionin estävän rutiloitumista silloin, kun se on lisätty pigmenttiin liuosmuodossa tai yleensä kosteissa olosuhteissa (kuva 6). He ovat päätelleet, että anataasi-rutiilifaasimuunnos tapahtuu rutiilikidealkioiden muodostuessa TiO_2 :n pinnalle joko termisen tai mekaanisen käsittelyn vaikutuksesta. Fosfaatin estävän vaikutuksen on päätelty aiheutuvan sen kemisorboitumisesta pinnalle kaksihampaisena ligandina, jolloin se estää ionien liikkumisen ja rutiilikiteiden muodostumisen.



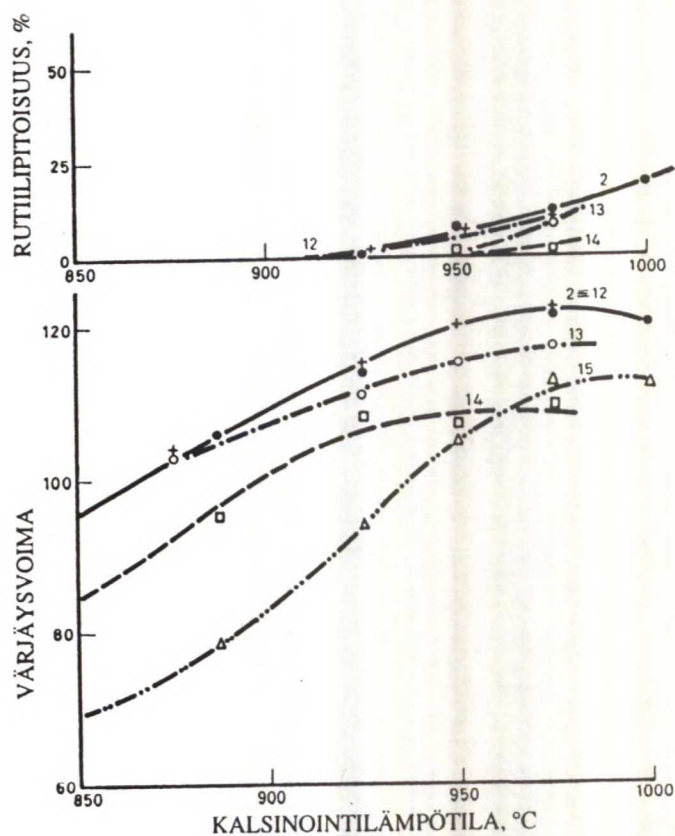
Kuva 6 Fosfaatin vaikutus rutiloitumiseen: kalsinointiaika 1 h (Criado ja Real, 1983).

Garbassi *et al.* (1987) ovat todenneet röntgenfotoelektronispektroskopialla (XPS) fosfaatti-ionien segregoituvan kalsinoinnissa pigmentin pinnalle. Tämän on arveltu aiheutuvan fosfaatti-ionin suuresta koosta ja P-O-sidosten vahvasta kovalenttisesta luonteesta. Rechmannin (1967) mukaan osa fosfaatista on jakautunut pigmenttiin tasaisesti, mutta suurin osa on joko adsorboituneena pinnalle tai vain sekoittuneena pigmenttihiukkasiin.

5.2 Alumiini

Alumiini ruskistaa voimakkaasti pigmentin sävyä (Huidanlahti 1987). Lietteeseen lisätyn alumiinisulfaatin on todettu muuttuvan kalsinoinnissa alumiinioksidiksi (Al_2O_3 , korundi). Valkoisena yhdisteenä alumiinioksidi ei sellaisenaan muuta pigmentin sävyä, mutta se tehostaa pigmentissä olevien värjäävien epäpuhtauksien vaikutusta.

Alumiini estää rutiloitumista (Huidanlahti, 1987; Blechta *et al.*, 1967b; Rao *et al.*, 1959; Ratajska ja Dabrowski, 1992) ja nostaa siten kalsinoitilämpötilaa aiheuttaen pigmentin kovettumista. Blechta *et al.* (1967b) mukaan alumiinisulfaatti heikentää pigmentin värjäysvoimaa suurina pitoisuuksina (kuva 7). Värjäysvoimaa heikentävän vaikutuksen on todettu kompensoituvan kaliumsulfaattia lisäämällä. Värjäysvoiman heikkeneminen aiheutunee jauhautuvuuden huononemisesta. Ratajskan ja Dabrowskin (1992) mukaan yli 0,2 % Al_2O_3 -pitoisuus sulfaattimenetelmällä valmistetussa pigmentissä alentaa rutiilipitoisuutta vakio- TiO_2 -lämpötilassa kalsinoitaessa. Alumiinioksidi edistää sintrautumista kalsinoinnissa (Mackenzie, 1975c).



KUVAAJA		Lisäys (g / 100 g TiO_2)	
		K_2SO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
2	●	0.5	0.0
12	+	0.5	0.32
13	○	0.5	0.63
14	□	0.5	1.97
15	△	0.5	4.06

Kuva 7 Alumiinisulfaatin vaikutus rutiilipitoisuuteen ja värjäysvoimaan: kalsinoitintaika 30 min (Blechta *et al.*, 1967b).

Al^{3+} -ionit segregoituvat kalsinoinnissa vain pieneksi osaksi (Morterra ja Cerrato, 1991; Garbassi *et al.*, 1987) ja sijoittuvat rutiilissa todennäköisesti pienen kokonsa (ionisäde 0,053 nm) vuoksi substitutionaaliin hilapaikkoihin (Garbassi *et al.*, 1987). Anataasissa sen sijaan on sopivia interstitiaalisia tiloja, joihin alumiini-ionit voivat sijoittua. Ti^{4+} -ionia alhaisemman varauksensa vuoksi Al^{3+} -ionit kompensoivat Nb^{5+} -ioneista tai happivakansseista aiheutuvia hilavirheitä lisäten tällä tavalla pigmentin fotostabiiliisuutta.

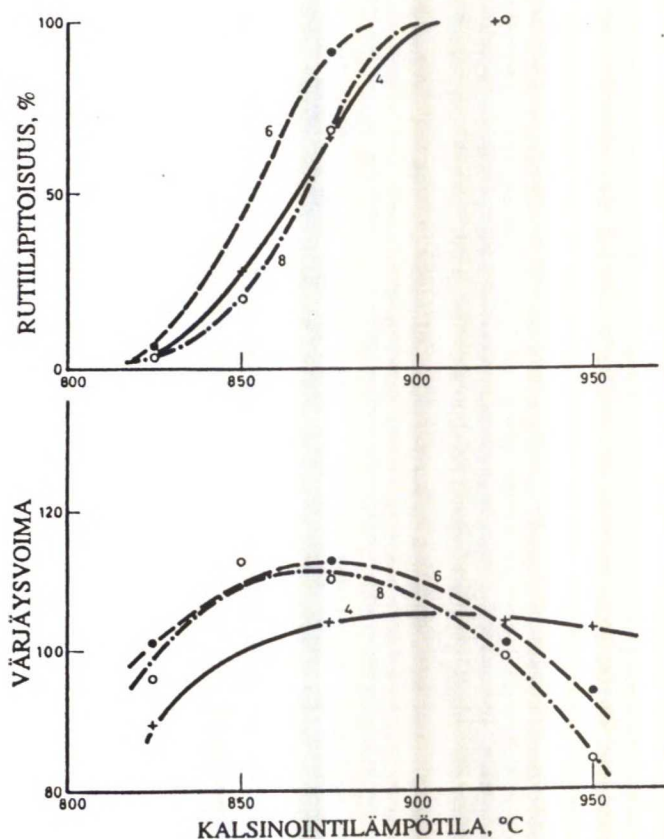
5.3 Kalium

Kaliumsuolat ovat tärkeimpiä kalsinointikemikaaleja (Huidanlahti, 1987). Kalium vaikuttaa voimakkaasti kidekokoon ja jauhautuvuuteen. Korkea kaliumpitoisuus pehmentää kalsinointituotetta, jolloin jauhautuvuus yleensä paranee. Korkeina pitoisuuksina kalium ruskistaa tuotteen sävyä, mikä aiheutuu kidekoon suurentumisesta. Kaliumsulfaatti muodostaa kalsinointivyöhykkeessä sulatteen, jossa kiteet pystyvät kasvamaan nopeasti.

Juusela (1995) ei ole havainnut merkittävää eroa sillä, lisätäänkö kalium pigmenttiin sulfaatti- vai karbonaattiliuoksena. Muiden kemikaalien tapaan kaliumsulfaatti ei rutiilipigmenttien valmistukseen sulfaattina lisättynä muutu kalsinoinnissa oksidiksi, vaan sen käyttäytyminen riippuu voimakkaasti muista valmennuskemikaaleista (Jalava, 1982). Anataasilaaduista kaikki rikki poistuu kalsinoinnissa rikkidioksidina kaliumin sitoutuessa kiteeseen. Alumiinivalmennetuissa rutiilipigmenteissa kaliumsulfaatti sen sijaan ei hajoa, vaan liukenee kalsinoinnin jälkeisissä dispergointivaiheissa kiteistä pois (Jalava, 1992). Tällöin se on joillakin pigmenttityypeillä aiheuttanut pigmenttilietteen muuttumisen tiksotrooppiseksi (Huidanlahti, 1987).

Blechtan ja Lavickan (1967a) mukaan kaliumsulfaatti hidastaa rutiloitumista. Se parantaa kuitenkin pigmentin värjäysvoimaa (Blechts *et al.*, 1967b), mikä aiheutuneen parantuneesta jauhautuvuudesta (kuva 8).

Kalium segregoituu kalsinoinnissa ioneina pigmentin pintaosiin (Rechmann, 1967; Garbassi *et al.*, 1987). Segregoitumisen laajuus riippuu lämpötilasta, materiaalin kiteisyydestä ja muista lisäaineista. Morterran ja Cerraton (1991) mukaan sulfaattiprosessilla valmistetun titaanidioksidin sintrautuessa ja rutiloituessa pigmentin pinnalle muodostuu kaliumtitanaattikerros.



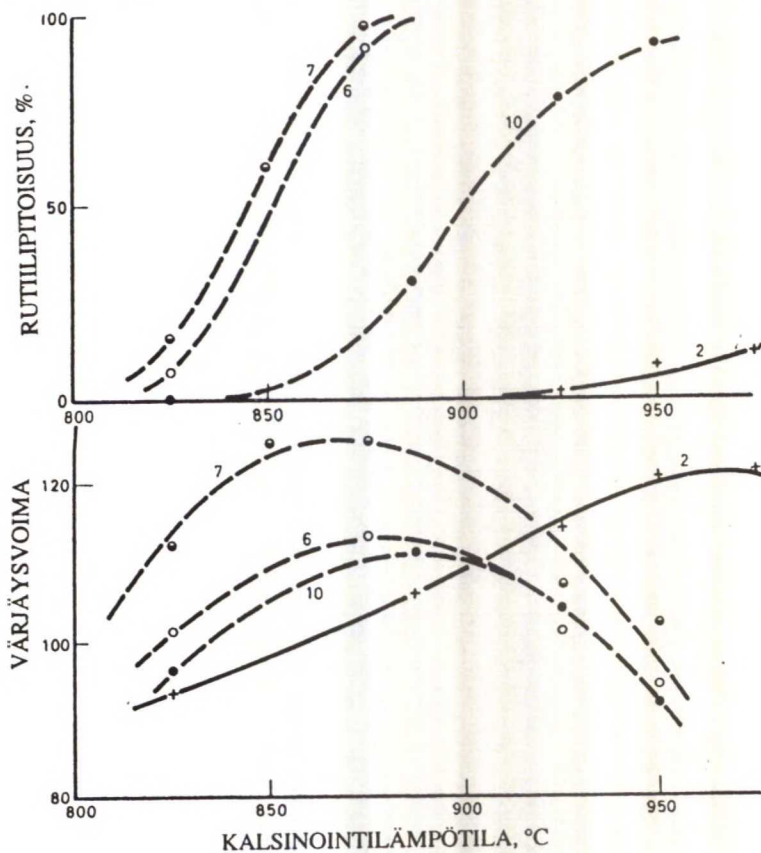
KUVAAJA		Lisäys (g / 100 g TiO ₂)	
		K ₂ SO ₄	ZnSO ₄
4	+	0	1.85
6	●	0.5	1.85
8	○	1.0	1.85

Kuva 8 Kaliumsulfaatin vaikutus rutiilipitoisuuteen ja värjäysvoimaan: kalsinointiaika 30 min (Blechta *et al.*, 1967b).

5.4 Sinkki

Sinkki on voimakkaasti rutiloitumista edistävä aine (Huidanlahti, 1987; Blechta ja Lavicka, 1967b; Mackenzie ja Melling, 1974b; Ratajska ja Dabrowski, 1992). Sinkkipitoisuuden kasvaessa kalsinointilämpötila laskee huomattavasti, kidemuoto pyöristyy ja pigmentin säänkesto paranee. Sinkkisulfaattia käytettäessä se muuttuu kalsinoinnissa sinkkioksidiksi, josta noin 1/3 jää kiteeseen liukenemattomaan muotoon ja noin 2/3 liukenee laimeaan happoon (Huidanlahti, 1987).

Blechta ja Lavicka (1967b) ovat tutkineet sinkin ja kaliumin vaikutusta kalsinoidun titaaniidioksidin pigmenttiominaisuuksiin sulfaattina lisättäessä (kuva 9). Sinkkisulfaatti edistää heidän mukaansa rutiloitumista voimakkaasti ja alentaa värjäysvoimaoptimin saavuttamiseen tarvittavaa lämpötilaa. Mackenzie ja Melling (1974b) ovat kalsinoineet 1 mol-% sinkkioksidia sisältävää sulfaattimenetelmällä valmistettua anataasia 1000 °C lämpötilassa 0,25 h ajan. Näissä olosuhteissa kalsinoitu sinkkiä sisältävä näyte on sisältänyt 88,2 % rutiilia, kun ilman sinkkilisäystä rutiloitumista ei ole havaittu.



KUVAAJA		Lisäys (g / 100 g TiO ₂)	
		K ₂ SO ₄	ZnSO ₄
2	+	0.50	0.0
10	●	0.50	0.92
6	○	0.50	1.85
7	◐	0.50	3.7

Kuva 9 Sinkkisulfaatin vaikutus rutiilipitoisuuteen ja värjäysvoimaan: kalsinointiaika 30 min (Blechta *et al.*, 1967b).

Garbassi *et al.* (1981) ovat tutkineet sulfaattiprosessilla valmistetun, sinkillä valmennetun titaanidioksidipigmentin pintaominaisuuksia röntgenfotoelektronispektroskopiolla (XPS) sekä sinkki-ionien vaikutusta titaanidioksidin fotostabiilisuuteen. Noin 900 °C:een lämpötilassa kalsinoidussa tuotteessa on havaittu röntgendiffraktiolla kaksi kiteistä faasia, rutiili ja sinkkimetatitanaatti (ZnTiO_3). Sinkin pintakonsentraation on havaittu olevan korkeampi kuin bulkin. Uuttokäsittely hapolla on alentanut pinnan sinkkipitoisuutta. Morterran ja Cerraton (1991) mukaan sinkki pyrkii erottumaan pigmentin pintaosiin kalsinoinnin loppuvaiheissa, kun lähes kaikki sulfaattiepäpuhtaudet ovat hajonneet ja rutiloituminen on mahdollisesti alkanut.

Myös sinkkivalmennetun titaanidioksidipigmentin pinnan happikonsentraatio on Garbassin *et al.* (1981) mukaan stoikiometrista suurempi. Tämän on päätelty aiheutuvan ohuen hydratoituneen sinkkioksidikerroksen muodostumisesta pinnalle. Hilassa esiintyvillä sinkki-ioneilla ei ole näyttänyt olevan vaikutusta valonkestävyyteen. Sen sijaan sinkin pintakonsentraatiolla ja fotostabiilisuudella on selvä yhteys. Pinnalle adsorboituneet vesimolekyylit ja hydroksyyliyhdytysryhmät ovat merkittäviä tummumisen aiheuttajia.

5.5 Antimoni

Antimoniyhdisteitä on käytetty valmennuskemikaaleina korjaamaan alumiinin aiheuttamaa sävyn ja kirkkauden huonontumista (Huidanlahti, 1987). Se muuttaa sävyä siniharmaaseen suuntaan kumoten siten hivenaineiden ruskeuttavaa vaikutusta (Eppler, 1987). Liian suuri antimonipitoisuus kuitenkin harmaannuttaa pigmenttiä liikaa ja heikentää kirkkautta. Antimoni myös pienentää kidekokoa ja siten sinistää alisävyä sekä pehmentää pigmenttiä. Liuosmuodossa lisätty antimoni saostuu happaman titaanidioksidimassan pintaan antimonioksihydraatiksi, joka muuttuu kalsinoinnissa antimonioksidiksi. Antimonioksidi on vaikealiukoinen valkoinen yhdiste ja jää lähes kokonaan pigmenttiin.

Blechtan *et al.* (1967b) mukaan SbCl_3 -lisäys ennen kalsinointia ei vaikuta merkittävästi rutiloitumiseen. Ratajskan ja Dabrowskin (1992) tutkimuksissa antimonilisäys on estänyt rutiloitumista. Epplerin (1987) mukaan antimoni nopeuttaa anataasi-rutiili-transformaatiota ja asettuu titaanidioksidihilaan kolmenarvoisena.

5.6 Niobium

Niobium ei ole varsinainen valmennuskemikaali siinä mielessä, että sitä ei erikseen titaanidioksidiin lisätä, vaan se on peräisin jo käytettävästä raaka-aineesta (Huidanlahti, 1987). Niobiumin pitoisuus pigmentissä vaihtelee siten huomattavasti käytettävän ilmeniittilaadun mukaan. Niobiumin vaikutus tuotteen ominaisuuksiin on kuitenkin samankaltainen kuin antimonin, joten sitä voidaan käsitellä valmennuskemikaalien yhteydessä. Niobiumin harmaannuttava vaikutus pigmentin sävyyn ja parantava vaikutus kirkkauteen on samantapainen mutta voimakkaampi kuin antimonilla.

6 YHTEENVETO KIRJALLISUUDESTA

Pyrittäessä optimaalisiin pigmenttiominaisuuksiin on jokaisen prosessivaiheen onnistuttava. Prosessin alkuvaiheissa on minimoitava kirkkaudelle haitallisten hivenaineiden määrä. Saostettaessa titaanidioksidihydraattia olosuhteiden on oltava tarkasti oikeat, jotta tuotteen kidekoko saadaan optisten ominaisuuksien kannalta oikealle alueelle. Valmennus- ja kalsinointivaiheessa pystytään oikeilla kemikaalimäärillä vielä jonkin verran säätelemään tiettyjä tuoteominaisuuksia, kuten kirkkautta, kidekokoja ja jauhautuvuutta. Lopuksi jälkikäsittelyillä voidaan vaikuttaa mm. pigmentin dispergoituvuuteen sekä sään- ja valonkestoon.

Kalsinointi ja siihen oleellisesti liittyvä valmennus on titaanidioksidipigmenttien tuotantoprosessissa erittäin tärkeä vaihe. Tässä vaiheessa tehdyt virheet heijastuvat näkyvästi tuotteen ominaisuuksiin. Kalsinoinnissa tapahtuvia ilmiöitä ei kuitenkaan vielä riittävästi ymmärretä, joten tämä prosessivaihe perustuu edelleen suurelta osin empiiriseen tutkimukseen. Ongelmana on prosessin herkkyyys eri parametreille ja prosessiolosuhteille. Näin ollen erilaisissa oloissa saatuja tutkimustuloksia ei sellaisenaan voida soveltaa eikä aina edes verrata keskenään. Esimerkiksi kirjallisuudessa esitetyt faasinmuutoslämpötilat vaihtelevat sadoilla asteilla riippuen titaanidioksidin synteessimenetelmästä, kalsinointiolosuhteista, käytetyistä lisäaineista sekä näytteen epäpuhtauksista.

Mitä korkeammassa lämpötilassa titaanidioksidi kalsinoidaan, sitä huonommat ovat yleensä pigmentin kirkkaus ja jauhautuvuus. Näin ollen voitaisiin saada parempaa pigmenttiä, jos voitaisiin ottaa käyttöön uusi rutiloitumislämpötilaa alentava valmennuskemikaali. Monet kirjallisuudessa mainituista rutiloitumista edistävistä ioneista ovat kuitenkin pigmentin kirkkaudelle ja sävyille haitallisia. Magnesium- ja litiumoksidit ovat kuitenkin värittömiä yhdisteitä, joiden on kerrottu edistävän rutiloitumista. Näin ollen niiden vaikutus pigmenttiominaisuuksiin saattaisi olla hyvinkin edullinen.

KOKEELLINEN OSA

7 TYÖN TAVOITTEET

Kemira Pigments Oy:ssä kehitteillä olevalla uudella titaanidioksidin valmistusmenetelmällä on sinkkivalmennusta käytettäessä pystytty valmistamaan laboratoriossa kirkkaudeltaan hyvää pigmenttiä. Nykyisin käytettävällä alumiinivalmennuksella ei kuitenkaan ole päästy vastaaviin tuoteominaisuuksiin. Koska sinkkivalmennuksesta ollaan luopumassa ympäristösyistä, sen tilalle tarvitaan uusia valmennusvaihtoehtoja.

Työn kokeellisen osan tavoitteena oli verrata uudella menetelmällä valmistetun titaanidioksidihydraattimassan ominaisuuksia vastaavaan perinteisellä sulfaattimenetelmällä valmistettuun massaan. Toisaalta tavoitteena oli löytää rutiilipigmenttien valmennukseen soveltuva, pigmentin ominaisuuksia parantava uusi kemikaali sekä samalla optimi-alueet nykyisin käytettävien valmennuskemikaalien pitoisuuksille. Esikokeissa tutkittiin kirjallisuudesta löydettyjen tietojen perusteella valittuja yhdisteitä, joista valittiin parhaat varsinaisiin koesarjoihin. Työssä käytettiin hyväksi matemaattista mallinnusta. Koska uudella menetelmällä valmistetun pigmentin on todettu jossain määrin eroavan tavallisesta, tarkoituksena oli tehdä erilliset koesarjat ja mallit molemmille. Tällöin mallitustulokset hyödyttäisivät sekä teollista prosessia että uuden menetelmän kehitystä.

8 TYÖSSÄ KÄYTETYT MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Valmennuskokeita varten tarvittiin pohjamateriaaliksi kalsinoimatonta ja valmentamatonta titaanidioksidihydraattimassaa. Työssä käytettiin uudella kehitteillä olevalla menetelmällä saostettua titaanidioksidihydraattimassaa sekä vertailuna vastaavaa tavallisella sulfaattimenetelmällä valmistettua massaa. Kokeissa pohjamassaan lisättiin halutut kemikaalit, liete kuivattiin ja kuiva näyte kalsinoitiin. Kalsinoidun näytteen pigmenttiominaisuudet määritettiin Kemira Pigments Oy:n ISO 9001 -laatujärjestelmän mukaisilla menetelmillä.

8.1 Työssä käytetyt titaanidioksidihydraattimassat

Kemira Pigments Oy:ssä Porissa on meneillään projekti, jossa kehitetään uudenlaista sulfaattimenetelmää titaanidioksidipigmenttien valmistukseen. Tarkoituksena on kehittää menetelmä, jolla saadaan aikaan kloridiprosessia vastaavat tuoteominaisuudet. Tällä ns. menetelmällä B valmistettua kalsinoimatonta titaanidioksidihydraattimassaa käytettiin varsinaisissa mallien laatimista varten tehdyissä koesarjoissa. Vertailupohjana uudella menetelmällä valmistetulle massalle B käytettiin Kemira Pigments Oy:n Porin tehtaalla tavallisella sulfaattimenetelmällä valmistettua titaanidioksidimassaa A. Massa A saostettiin tehtaalla 7.2.1995. Se sisälsi niobiumia noin 1100 mg Nb / kg TiO_2 .

Esikokeissa käytettiin hyvin vähän niobiumia, noin 130 mg Nb / kg TiO_2 , sisältävää titaanidioksidihydraattia (pohjamassa C). Tätä varten tehtiin Kemira Pigments Oy:n Porin tehtaalla 8.2.1995 erikoispanostus, jossa vähän niobiumia sisältävä väkevä titaaniliuos saostettiin tehtaalla normaaliin tapaan. Syynä lähes niobittoman pohjamateriaalin tarpeelle oli se, että uuden titaanidioksidin valmistusmenetelmän koeajossa, joissa massa B on valmistettu, on käytetty niobiumitonta ilmeniittiä. Normaalisti tässä työssä tutkitun pigmenttityypin valmistuksessa käytetään ilmeniittiä, jonka sisältämä niobiummäärä on huomattavasti suurempi.

8.2 Titaanidioksidihydraattimassojen esikäsittely laboratoriossa

Molempia titaanidioksiditehtaalla saostettuja titaanidioksidihydraattipohjia (A ja C) tarvittiin koesarjoja varten suunnilleen 10 kg, josta titaanidioksidia oli noin 4 kg. Tehtaalla saostetut lietteet suodatettiin, valkaistiin ja pestiin laboratoriossa Kemira Pigments Oy:n työohjeen TL-TO-11 mukaisesti. Pestyt pohjamassat homogenoitiin ja punnittiin sopiviin eriin valmennusta varten.

Esipesussa ja suodatuksessa lietteestä poistuu suurin osa ferrosulfaatista ja rikkihaposta. Saostuksessa titaanidioksidiin tarttuu kuitenkin pieniä määriä haitallisia hivenaineita, esim. kromia, vanadiinia, kuparia ja rautaa. Osa lietteen sisältämästä raudasta hapettuu pesussa kolmenarvoiseksi, jolloin se ja muut hivenaineet ovat vaikeasti poistettävissä. Valkaisun tarkoituksena on pelkistää esipesussa kolmenarvoiseksi hapettunut rauta uudelleen kahdenarvoiseksi, jolloin se peseytyy jälkipesussa pois. Laboratoriovalkaisussa lietteeseen lisätään rikkihappoa ja sinkkijauhetta. Seosta lämmitetään vesihauteella 80 °C:ssa 2,5 h ajan, jonka jälkeen liete suodatetaan ja titaanidioksidihydraattisakka pestään.

8.3 Pohjamassojen analysointi

8.3.1 Titaanidioksidipitoisuus

Valmennuskemikaalien lisäysmäärien laskemiseksi massojen TiO_2 -pitoisuudet määritettiin Kemira Pigments Oy:n määrittelyohjeen KP-MM-251 mukaisesti Mettler PE 360 -vaakaalla, johon on liitetty LP15 -IR-kuumennuslaite. Vaakaan punnittiin noin 5 g homogenoitua titaanidioksidihydraattimassaa ja kuivauslaitteen lämpötila säädettiin 105 °C:seen. Kuiva-ainepitoisuudesta laskettiin titaanidioksidipitoisuus ns. hehkutus-kertoimen avulla. Hehkutuslaskelmalla huomioitiin massan sisältämä sulfaattiepäpuhtaus, joka poistuu vasta kalsinoitaessa. Pohjassa A titaanidioksidia oli 38,2 %, pohjassa B 37,6 % ja pohjassa C 39,7 %.

8.3.2 Hivenainepitoisuudet

Pigmentin kirkkaudelle haitallisten hivenaineiden pitoisuudet määritettiin kalsinoituista näytteistä Kemira Pigments Oy:n analyttisessä laboratoriossa. Analyysitulokset on esitetty taulukossa 3.

Uudella menetelmällä B valmistetussa titaanidioksidissa kuparia, kromia ja vanadiinia on valmistusmenetelmästä johtuen poikkeuksellisen vähän. Rautapitoisuus sen sijaan on varsin korkea. Molemmissa tehtaan menetelmällä valmistetuissa pohjissa rautapitoisuus on poikkeuksellisen pieni laboratoriovalkaisun tehokkuuden ansiosta. Niobiumpitoisessa pohjassa A hivenaineiden määrä on pigmenttilaadun ohjearvojen rajoissa, mutta niobittomassa pohjassa C sekä kromin että vanadiinin määrä ylittää niukasti sallitut arvot.

Taulukko 3 Kalsinoitujen titaanidioksidihydraattien hivenainepitoisuudet.

	Pohja A ^a	Pohja B ^a	Pohja C ^b
Fe, mg/kg	6	25	10 ^c
Cu, mg/kg	< 0,5	< 0,5	0,5
Cr, mg/kg	1,9	1,1	2,6
V, mg/kg	3,4	1	4,2

^a Analysoitu koesarjan valmennuksesta n:o 9: 0,20 % K₂SO₄, 0,30 % ZrO₂ (Fe liekki-AAS, muut GF-AAS)

^b Analysoitu esikoevalmennuksesta E01: 0,36 % K₂SO₄, 0,19 % Al₂O₃ (Fe liekki-AAS, muut GF-AAS)

^c Analysoitu kuivatusta pohjasta (XRF)

8.4 Työvaiheet valmennuskokeissa

8.4.1 Titaanidioksidihydraattimassan valmennus ja kuivaus

Pestyn titaanidioksidihydraatin valmennus eli kalsinointikemikaalien lisäys suoritettiin Kemira Pigments Oy:n työohjeen TL-TO-12.1 mukaisesti. Valmennuskemikaalien lisäysmäärät laskettiin prosentteina titaanidioksidin määrästä. Kemikaalit lisättiin masaan mittapipeteillä liuoksina ja liete sekoitettiin sauvasekoittimella. Tarvittaessa lisättiin ionivaihdettua vettä.

Valmennetun massan kuivaus suoritettiin työohjeen TL-TO-13.1 mukaisesti Kemira Pigments Oy:n tutkimuslaboratorion pyörivällä kuivausuunilla (Sarlin 160*1000). Valmennettua lietettä punnittiin välittömästi valmennuksen jälkeen varten noin 400 g pituudeltaan 25 cm, halkaisijaltaan 9 cm kokoiseen kvartsisylinteriin ja kuivattiin pyörivässä kuivausuunissa 230 °C lämpötilassa 2 h ajan. Uunin pyörimisnopeus oli 11 s/r. Kuivattu, jäähtynyt titaanidioksidi jauhettiin posliinihuhmareessa ja kalsinoitiin.

Valmennuksessa lisättyjen aineiden pitoisuudet pigmentissä ilmoitetaan tässä työssä Kemira Pigments Oy:n käytännön mukaisesti oksideina kalium- ja niobiumpitoisuuksia lukuunottamatta. Kaliumpitoisuus ilmoitetaan kaliumsulfaattipitoisuutena ja niobiumpitoisuus sellaisenaan.

8.4.2 Kalsinointi

Kalsinoinnit suoritettiin Kemira Pigments Oy:n tuotekehityslaboratorion pyörivällä Carbolite CTF 3/1200 -putkiuunilla työohjeen TL-TO-13.2 mukaisesti. Uunin lämpötila säädettiin haluttuun arvoon. Kuivattua titaanidioksidia punnittiin 12 cm pituiseen, halkaisijaltaan 4 cm kokoiseen kvartsisylinteriin 20,0 g. Uunin pyörimisnopeus säädettiin arvoon 9 r/min. Sylinteri asetettiin uunin suulle, työnnettiin kolmen minuutin kuluttua uunin sisään 15 cm uuniputken suuaukolta ja edelleen kolmen minuutin kuluttua kalsinointikohtaan 30 cm suuaukolta. Uuniputken pyörimisnopeus säädettiin kalsinoinnin ajaksi arvoon 4 r/min. Kalsinointiajan loputtua sylinteri poistettiin uunista kolmivaiheisesti ja sen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan.

Kirkkaus-, sävy-, rutiilipitoisuus- ja valmennuskemikaalimittauksia varten kalsinoitu, jäähtynyt pigmentti jauhettiin agaattihuhmareessa ja siitä puristettiin briketti hydraulisella puristimella 2 tonnin voimalla. Briketistä mitattiin kirkkaus, sävy ja rutiilipitoisuus. Jos näytteen rutiilipitoisuus ei mittauksessa ollut tavoitealueella, muutettiin uunin lämpötilaa ja kalsinointi uusittiin. Tässä työssä ilmoitetut kalsinointilämpötilat ovat uunin asetusarvoja, jotka ovat noin 12 °C korkeammat kuin todelliset uunin sisältä mitatut lämpötilat (Juusela, 1995).

8.4.3 Pigmenttiominaisuuksien tutkiminen

Tavoiterutiilipitoisuuteen kalsinoiduista näytteistä määritettiin kirkkauden ja sävyn lisäksi kidekoko ja valmennuskemikaalipitoisuudet. Mallitusta varten tehtyjen koesarjojen näytteistä määritettiin myös sulfaattipitoisuus.

Kalsinoitujen pigmenttien jauhautuvuutta tutkittiin määrittämällä hiukkaskoot, SFM-arvot ja vaalennuskyky kahdella eri pituisella ajalla jauhetuista näytteistä. Pigmentti jauhettiin Kemira Pigments Oy:n määritysohjeen KP-MM-015 mukaan Fritsch Pulverisette -planeettakuulamylyllä. Jauhinastiaan punnittiin 1,0 g pigmenttiä. Jauhin-kappaleina oli 3 kpl 11 g painoista agaattikuulaa. Jauhatusajat olivat 1 ja 4 minuuttia. Lyhyempi jauhatusaika valittiin tarkoituksella poikkeuksellisen lyhyeksi, jotta nähtäisiin erot hyvin ja huonosti jauhautuvien näytteiden välillä.

8.5 Näytteiden analysointimenetelmät

8.5.1 Kirkkauden ja sävyn mittaus

Kirkkauden ja sävyn määritelmät sekä merkitys on esitetty luvussa 2.3.3. Kirkkaus ja sävy mitattiin näytebriketistä Kemira Pigments Oy:n määrittelyohjeen KP-MM-007 mukaan. Kirkkausmäärittelyssä mitataan näytebriketistä heijastuvan valon voimakkuus ns. kolmipiste- eli tristimulusvärimittarilla (ElrephoMat DFC 5). Tällöin saadaan reflektanssiarvot X, Y ja Z, joissa X on punaisella (610 nm), Y vihreänkeltaisella (560 nm) ja Z sinisellä (440 nm) suodattimella mitattu heijastus. Y-arvo on sitä korkeampi, mitä parempi on näytteen kirkkaus.

Kemira Pigments Oy:ssä värimittariin liitetty tietokone laskee Y-arvosta kirkkausarvon KIEM, jonka pieni lukuarvo merkitsee hyvää kirkkautta. KIEM-asteikko perustuu vanhaan visuaaliseen kirkkausasteikkoon. Tietokoneelta saadaan kirkkausmittauksen yhteydessä tulostuksena myös pigmentin sävyä kuvaava väri-indeksi 100CI (yhtälö 2), jossa pieni lukuarvo kuvaa sinertävää ja suuri ruskehtavaa sävyä. Menetelmä kalibroidaan visuaalisesta mittauksesta peräisin olevien tunnettujen standardinäytteiden KIEM-arvojen suhteen.

8.5.2 Rutiilipitoisuus

Titaanidioksidipigmentin rutiilipitoisuus tarkoittaa rutiilikidemuodon osuutta painoprosentteina TiO_2 :n kokonaismäärästä. Täysin rutiiliksi kalsinoitu titaanidioksidipigmentti on kovaa ja huonosti jauhautuvaa sekä sävyltään ruskehtavaa. Toisaalta korkea rutiilipitoisuus merkitsee hyvää sään- ja valonkestoa. Optimiarvot pigmentin rutiilipitoisuudelle on määritelty käyttösovelluksesta riippuen.

Rutiilipitoisuudet määritettiin Kemira Pigments Oy:n määrittelyohjeen KP-MM-10 mukaisesti näytebriketistä Philips PW 1830 röntgendiffraktometrillä (XRD). Menetelmä perustuu näytteestä siroavan röntgensäteilyn anataasin diffraktiopiikin mittaamiseen. Mittauksessa näytebriketti asetetaan näytekammioon, goniometri säädetään anataasin suurimman piikin kohdalle ja mitataan tämän voimakkuus pulsseina. Pulssimäärästä laskettu anataasi-tausta-suhde muutetaan rutiilipitoisuudeksi kalibrointitaulukon avulla. Mittauksen toistettavuus on 0,25 %.

8.5.3 Valmennuskemikaali- ja sulfaattipitoisuudet

Tavallisesti käytettyjen valmennuskemikaalien pitoisuudet kalsinoidussa tuotteessa tarkistettiin kaikista näytteistä röntgenfluoresenssilla (XRF) Kemira Pigments Oy:n määrittelyohjeen KP-MM-019 mukaan. Menetelmällä määritettiin näytteen pii-, sinkki-, alumiini, kalium-, antimoni-, fosfori-, niobium-, zirkonium ja rautapitoisuudet. Käytettyjen mittaushjelmien tulostuksessa eri alkuaineiden pitoisuudet ilmoitettiin SiO_2 -, ZnO -, Al_2O_3 -, K_2SO_4 -, Sb_2O_3 -, P_2O_5 -, Zr-, Nb- ja Fe-pitoisuuksina. Mittaukset suoritettiin kirkkauden ja rutiilipitoisuuden mittaamista varten tehdystä briketistä.

Magnesiumpitoisuudet määritettiin Kemira Pigments Oy:n analyttisessä laboratorioissa liekki-AAS-menetelmällä niistä näytteistä, joihin magnesiumia oli lisätty, ja ilmoitettiin magnesiumoksidina. Sulfaattipitoisuudet määritettiin kalsinointikoesarjojen näytteistä röntgenfluoresenssilla Kemira Pigments Oy:n määrittelyohjeen KP-MM-257 mukaan. Menetelmässä mitataan rikin K_α -piikin intensiteetti, jota verrataan pitoisuudeltaan tunnettuihin standardeihin.

8.5.4 SFM- ja hiukkaskokomääritykset

Pigmentin jauhautuvuuden ja oikean hiukkaskoon merkitys on esitetty luvussa 2.3.2. SFM-menetelmä on Kemira Pigments Oy:ssä kehitetty tapa tutkia titaanidioksidipigmentin hienousastetta. Menetelmässä mitataan spektrofotometrillä pigmenttidispersiön absorptiolukema eri aallonpituuksilla. Absorptiolukema aiheutuu hiukkasten sironnan ja absorptiön yhteisvaikutuksesta. Tuloksista lasketaan SFM1- ja SFM2-arvot.

Pigmentin optinen tiheys SFM1 ilmaisee sitä, miten lähellä pigmentti on optimihiukkaskokoa. Pienet pigmenttihiukkaset sirottavat paremmin lyhytaaltoista sinistä valoa ja suuret hiukkaset vastaavasti pitkäaaltoista punaista valoa. Näiden heijastusten suhde SFM2 kuvaa hiukkaskokojakautumaa eli hienojen karkeiden hiukkasten suhdetta näytteessä ja sitä kautta pigmentin alisävyä. Mitä suurempi SFM2-arvo on, sitä sinisempi on pigmentin alisävy.

SFM-mittaukset tehtiin Kemira Pigments Oy:n fysikaalisessa laboratoriossa määrittämisohjeen KP-MM-015 mukaisesti. Menetelmässä planeettakuulamylyllä jauhetusta titaanidioksidista valmistetaan dispersio mikrotietokoneeseen kytketyn näytteenvalmistusyksikön avulla. Dispersiovetenä käytetään ionivaihdettua vettä, johon on lisätty dispergointiapuaineksi MIPA:a (1-amino-2-propanolia). Mittausohjelma suorittaa automaattisesti näytteen laimennuksen ja ottaa dispersiosta mittausnäytteen. Mittaus tapahtuu Shimadzu UV-160A -spektrofotometrillä. Ohjelma tulostaa SFM-arvot.

Planeettakuulamylyllä jauhettujen titaanidioksidipigmenttinäytteiden keskimääräinen hiukkaskoko määritettiin Kemira Pigments Oy:n fysikaalisessa laboratoriossa määrittämisohjeen KP-MM-323 mukaan Coulter N4MD -hiukkaskokoanalysaattorilla. Mittaus suoritettiin SFM-mittauksia varten tehdystä dispersiosta. Keskimääräisellä hiukkaskoolla tarkoitetaan sen pallon halkaisijaa, joka tilavuudeltaan vastaa näytteen hiukkasten tilavuuksien summaa jaettuna hiukkasten lukumäärällä. Mittaus perustuu pigmenttihiukkasten Brownin liikkeen analysointiin vesiliitteessä. Hiukkasen Brownin liikkeen taajuus riippuu sen koosta. Menetelmän toistettavuus on noin $\pm 3 \%$.

8.5.5 Vaalennuskyky ja alisävy

Vaalennuskyvyn ja alisävyn määritelmät ja merkitys on esitetty luvussa 2.3.3. Pigmenttinäytteiden vaalennuskyky ja alisävy määritettiin Kemira Pigments Oy:n tuotekehityslaboratoriossa määrittämisohjeen KP-MM-004 mukaisesti. Menetelmässä tutkittavasta pigmentistä (0,500 g), rautaoksidista (0,100 g), kalsiitista (2,500 g) ja öljyhaposta (0,80 ml) sekoitetaan lautasmyllyn avulla pasta, josta vedetään 150 μm kalvo muovikortille. Kalvosta mitataan ElrephoMat DFC 5-värimittarilla heijastukset samoilla kolmella värisuodattimella kuin kirkkausmittauksessa. Värimittarin antama Y-arvo on tässä tapauksessa pigmentin vaalennuskyky. Y-arvo on sitä suurempi, mitä parempi on näytepastaan heijastus. Alisävyä ilmaisee väri-indeksi 100CI, joka lasketaan X-, Y- ja Z-lukemista (yhtälö 2). Alisävyarvo on aina negatiivinen. Itseisarvoltaan suurempi 100CI merkitsee sinisempää ja pienempi ruskeampaa sävyä.

8.5.6 Kidekoko ja kidekokojakauma

Pigmentin oikean kidekoon merkitys on esitetty luvussa 2.3.1. Kidekokomittaukset tehtiin Kemira Pigments Oy:n fysikaalisessa laboratoriossa määrittämissä menetelmässä. Menetelmässä pieni määrä agaattihuhmareessa jauhattua pigmenttiä dispergoidaan lasilevyllä dibutyyliftalaattiin liuotettuun nitroselluloosaan ja lietetään *n*-amyylisetaattiin. Tippa lietteestä otetaan näyteverkolle, kuivataan ja kuvataan Transmission JEM-1200 Ex II -elektronimikroskoopilla 10 000 -kertaisella suurennoksella. Saatu mikroskooppikuva asetetaan suurennuslaitteeseen ja projisoidaan viisi kertaa suurennettuna koordinaattilukijan (digitizer) pinnalla olevalle valkoiselle paperille. Hiukkasten ääriviivat piirretään ja koordinaattilukijaan yhdistetty tietokone laskee mitattua hiukkasta pinta-alaltaan vastaavan ympyrän halkaisijan. Tilastollisen tarkkuuden vuoksi menetelmässä mitataan vähintään 600 kidekokoja. Tuloksena ilmoitetaan keskimääräinen kidekoko ja sen hajonta sekä piirretään kidekokojakautuma. Ohjelma ilmoittaa myös ns. muotokertoimen eli kiteiden pituus/leveysuhteen.

9 KOKEIDEN SUORITUS

Uusien valmennuskemikaalien löytämiseksi tehtiin ensin sarja esikokeita, joiden perusteella valittiin laajemmissa koesarjoissa käytetyt kemikaalit. Esikokeissa tutkittiin lyhyesti useiden eri kemikaalien vaikutusta pigmentin kalsinointilämpötilaan sekä kirkkauteen ja sävyyn alumiinivalmennukseen lisättynä. Esikokeiden perusteella valittiin parhaat kemikaalit (magnesium- ja zirkoniumsulfaatti) tarkempaan tutkimukseen. Myös näiden vaikutusta pigmentin sisältämiin liukoisiin suoloihin tutkittiin.

Työssä laadittiin koesuunnitelma, jonka mukaisilla koesarjoilla tutkittiin kalium-, alumiini-, niobium-, magnesium- ja zirkoniumsulfaattisäyesten vaikutusta pigmentin kalsinointilämpötilaan ja ominaisuuksiin. Koesarjojen mittaustulosten pohjalta laadittiin eri pigmenttiominaisuuksiin vaikuttavista tekijöistä matemaattiset mallit epälineaarista PLS-regressiota käyttäen. Muutamista koesarjan näytteistä tutkittiin myös niiden valonkesto.

9.1 Esikokeet

9.1.1 Esikokeissa tutkitut kemikaalit

Esikokeissa tavoitteena oli löytää valmennuskemikaaleja, jotka parantavat tuotteen kirkkautta ja sävyä, jauhautuvuutta sekä stabiilisuutta rutiloitumislämpötilaa alentamalla. Tärkeimpänä vaatimuksena valmennuskemikaaleille on, että ne eivät saa värjätä pigmenttiä. Ne on voitava lisätä liuosmuodossa, jolloin sekoittuminen massa on tehokkainta, ja niiden on oltava haitattomia ympäristön sekä työ- ja tuoteturvallisuuden kannalta.

Perusvalmennuksena esikokeissa käytettiin alumiinivalmennusta, jossa massa oli lisätty alumiinin lisäksi kaliumia. Kalium- ja alumiinipitoisuudet pidettiin kaikissa esikoevalmennuksissa vakiotasolla. Näiden lisäksi valmennuksessa käytettiin yksi kerrallaan useita eri kemikaaleja, joiden vaikutusta kirkkauteen, sävyyn ja kalsinointilämpötilaan haluttiin selvittää. Tutkittavaksi valittiin valkoisissa oksideissa esiintyviä katiooneja, koska kationilla on pigmenttiominaisuuksiin ja kalsinointiin ensisijainen vaikutus ja koska lisättyjen kemikaalien oletetaan kalsinoinnissa oksidoituvan. Sen jälkeen selvitettiin, miten kyseinen kationi saadaan lisättyä titaanidioksidihydraattiin liuosmuodossa. Koska pohjamassa sisältää suuria määriä sulfaattiepäpuhtauksia, pyrittiin käyttämään sulfaattiliuoksia.

Esikokeissa tutkitut valmennuskemikaalit valittiin usein eri perustein. Yleensä alhainen kalsinointilämpötila parantaa pigmentin ominaisuuksia (jauhautuvuus, kirkkaus ja sävy) ja valmennuskemikaalien vaikutus riippuu merkittävästi käytettävästä pohjamateriaalista. Näin ollen joidenkin tunnetusti rutiloitumislämpötilaa laskevien yhdisteiden vaikutus tässä työssä käytettyyn titaanidioksidihydraattiin haluttiin varmistaa. Esikokeissa tehtiin sen vuoksi valmennuksia, joissa kaliumin ja alumiinin ohella lisättiin titaanidioksidimassaan magnesiumia (Barksdale, 1945, s. 241), litiumia (Mackenzie, 1975a; Criado ja Real, 1983; Wulder, 1989a ja 1989b) sekä molybdeenia (Barksdale, 1945, s. 239-241; Mackenzie, 1975a).

Toisena lähtökohtana kemikaalien valinnassa oli tutkia vaikutukseltaan vähemmän tunnettuja kemikaaleja ja erityisesti niiden vaikutusta kirkkauteen ja sävyyn. Hollannissa TDF Tiofine B.V:ssä (nykyisin Kemira Pigments B.V.) on tutkittu useiden eri kemikaalien vaikutusta pigmentin ominaisuuksiin (Wulder, 1985a). Näiden tutkimusten perusteella valittiin esikokeisiin lantaani-, vismutti(III)- ja tina(IV)-lisäykset.

TDF Tiofine B.V:ssä on saatu hyviä tuloksia zirkoniumvalmennuksen vaikutuksesta titaanidioksidipigmenttiin (Wulder, 1984 ja 1985b). Piidioksidia SiO_2 ja zirkoniumoksidia ZrO_2 käytetään titaanidioksidin jälkikäsittelyssä stabilisaattorina parantamassa tuotteen valon- ja säänkestoa (Woditsch ja Westerhaus, 1992). Näin ollen pii- ja zirkoniumkemikaalien mahdollinen samankaltainen vaikutus valmennuksessa lisättynä haluttiin selvittää.

Fosforikemikaaleja ei pigmenttiin yleensä lisätä valmennusvaiheessa vaan jo aikaisemmin titaanidioksidihydraatin saostuksessa rutiilikidealkioiden mukana (Barksdale, 1945, s. 244). Fosforia lisättiin tässä työssä yhteen valmennuserään pohjamassan ennestään sisältämän määrän (0,15 %) lisäksi. Tällä kokeella pyrittiin selvittämään, olisiko pohjamassan sisältämän fosforimäärän suurentamisesta hyötyä.

Antimoni- ja niobiumkemikaaleilla tehtiin esikokeissa kummallakin yksi valmennus. Lisäksi yhdessä valmennuksessa titaanidioksidihydraattimassaan lisättiin molempia. Näillä valmennuksilla haluttiin verrata antimonin ja niobin vaikutusta toisiinsa.

9.1.2 Esikoevalmennukset

Esikoevalmennukset ja -kalsinoinnit tehtiin niobittomalla pohjamassalla C. Kaikissa valmennuksissa titaanidioksidiin lisättiin samat pitoisuudet kaliumia ja alumiinia. Kalsinointiaika oli 2,5 tuntia. Pelkästään kaliumilla ja alumiinilla valmennettu näyte kalsinoitiin 870 °C:ssa, jolloin tuotteen rutiilipitoisuudeksi saatiin 97 %. Samassa lämpötilassa kalsinoitiin kaikki näytteet, joihin oli kalium- ja alumiinisulfaatin lisäksi lisätty muita tutkittavia kemikaaleja.

Kaikilla tutkituilla kemikaaleilla tehtiin kaksi valmennusta hyvin pienillä pitoisuuksilla. Näytteistä määritettiin kirkkaus, sävy ja rutiilipitoisuus. Näin tuotteiden rutiilipitoisuudesta vakio- lämpötilassa ja -ajassa kalsinoitaessa nähtiin lisätyn kemikaalin rutiiloitumista edistävä tai hidastava vaikutus perusvalmennukseen verrattuna. Esikokeissa käytetyt liuokset ja niiden valmistus on esitetty liitteessä 2. Liitteessä 2 on esitetty myös esikokeiden mittaustulokset ja lisätyt kemikaalipitoisuudet, jotka on ilmoitettu lisätyjä kationeja vastaavien oksidien pitoisuuksina (MgO , Li_2O , MoO_3 , P_2O_5 , ZrO_2 , SiO_2 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , SnO_2).

9.1.3 Esikokeiden tulokset

Esikokeiden tuloksia (liite 2) tarkasteltaessa on huomattava, että kirkkautta ja sävyä ei voida verrata keskenään näytteillä, joiden rutiilipitoisuudet eroavat toisistaan. Ainoastaan voimakkaasti huonontavasta vaikutuksesta voidaan tehdä johtopäätöksiä. Yleisesti vertailukelpoisia keskenään ovat näytteet, joissa rutiilipitoisuus on alueella 98,5-99,3 %, jolloin tuotteen pigmenttiominaisuudet ovat yleensä parhaimmillaan. Tämän vuoksi näytteet, joiden rutiloituminen oli nopeampaa kuin pelkästään kaliumilla ja alumiinilla valmennetun näytteen, kalsinoitiin myös lämpötilassa, jossa rutiilipitoisuus saatiin ohjearvoalueelle.

Esikokeiden tuloksista nähdään, että kalsinoitujen näytteiden kirkkaus oli yleisesti huono. Lisättyjen kemikaalien vaikutukset kirkkauteen ja sävyyn olivat molybdeenivalmennusta lukuunottamatta näissä kokeissa niin vähäisiä, ettei niiden perusteella voitu tehdä varmoja päätelmiä. Kirkkaus- ja sävyarvojen vähäinen vaihtelu saattoi aiheutua osittain pohjamassan sisältämistä hivenaineista, lähinnä kromista ja vanaadiinista. Kidekoot olivat kaikissa tutkituissa näytteissä pigmenttisovelluksiin liian pienet (178-195 nm). Näin ollen esikoesarjassa käytetty, erikoispanoksena valmistettu lähes niobiumiton titaanidioksidihydraatti C oli melko huonolaatuista, eikä sitä ollut järkevää käyttää varsinaisissa koesarjoissa.

Tavoiterutiilipitoisuuteen tarvittavaa kalsinointilämpötilaa laskivat tutkituista valmennuskemikaaleista magnesium-, litium- ja molybdeeniliuokset. Tämä vastasi kirjallisuudessa esitettyjä tuloksia. Molybdeenivalmennus (0,1 % MoO_3) kuitenkin värjäsi tuotteen silmin nähten vaaleankeltaiseksi, mikä näkyi kirkkaus- ja sävyarvojen huonontumisena. Useita litiumyhdisteitä puolestaan pidetään nykyisin karsinogeeneinä (Lewis, 1992), joten niiden käyttöä valmennuksessa ei työ- ja tuoteturvallisuussyistä ollut mielekästä tutkia tarkemmin. Rutiloitumista edistävistä valmennuskemikaaleista magnesiumsulfaatti ei tehtyjen kalsinointien perusteella näyttänyt vaikuttavan kirkkauteen eikä sävyyn.

Fosforikemikaalilisäys nosti tarvittavaa kalsinointilämpötilaa. Sävy oli myös huonompi kuin pelkästään kaliumilla ja alumiinilla valmennetulla näytteellä. Fosforipitoisuuden nostaminen normaalitasosta ei siten tämän kokeen perusteella ole kannattavaa. Lantaani- ja piilisäykset nostivat kalsinointilämpötilaa huomattavasti. Koska niillä valmennettujen näytteiden kalsinointi rutiilipitoisuuteen 99 % olisi vaatinut hyvin korkean lämpötilan, jolloin pigmentti kovettuu ja sen kirkkaus mahdollisesti heikkenee, ei niidenkään käytöstä valmennuksessa näiden kokeiden perusteella saada toivottavaa hyötyä.

Tina- ja vismuttilisäykset eivät vaikuttaneet kirkkauteen ja sävyyn. Ne eivät myöskään vaikuttaneet merkitsevästi kalsinointilämpötilaan. Tinan ja vismutin lisäys pigmenttiin olisi kuitenkin ympäristösyistä kyseenalaista kuten monien muidenkin raskasmetallien, joten niitä ei tutkittu tarkemmin.

Zirkoniumlisäys nosti hieman kalsinointilämpötilaa, muttei näyttänyt vaikuttavan pigmentin kirkkauteen eikä sävyyn. Tarvittava kalsinointilämpötila nousi tutkituilla ZrO_2 -pitoisuuksilla perusvalmennukseen verrattuna kuitenkin vain 10-15 °C, mikä ei käytännössä ole merkittävä haitta.

Esikokeissa tutkituista kemikaaleista magnesiumsulfaatti valittiin mukaan jatkotutkimuksiin rutiloitumista edistävän vaikutuksensa vuoksi. Jatkotutkimuksiin valittiin myös zirkoniumsulfaatti mahdollisen kiteen valon- ja säänkesto-ominaisuuksia stabiloivan vaikutuksensa vuoksi.

9.1.4 Tutkittujen valmennuskemikaalien vaikutus pigmentin liukoisiin suoloihin

Liukoisten suolojen suuri pitoisuus pigmentissä saattaa aiheuttaa muutoksia pigmenttilietteen reologisissa ominaisuuksissa ja vaikeuttaa sen prosessoitavuutta. Tämän vuoksi esikokeiden perusteella koesarjoihin valittujen uusien valmennuskemikaalien vaikutusta pigmentin liukoisiin suoloihin tutkittiin Kemira Pigments Oy:n määrittämissä menetelmissä. Menetelmässä pigmenttinäytteestä valmistetaan liete, jonka konduktiivisuus mitattiin johtokykykymittarilla. Mitattu konduktiivisuus muunnetaan liukoisten suolojen pitoisuudeksi natriumsulfaatilla laaditun kalibrintitaulukon avulla.

Määrittäminen suoritettiin esikokeissa kalsinoiduista näytteistä, joihin oli valmennuksessa kaliumin ja alumiinin lisäksi lisätty eri määrät magnesiumia ja zirkoniumia. Vertailuna määritettiin liukoiset suolat esikoesarjan perusvalmennuksesta, jossa oli ainoastaan kaliumia ja alumiinia. Taulukossa 4 on esitetty mittaustulokset ja liukoisten suolojen pitoisuudet näytteissä. Näiden kokeiden perusteella zirkoniumsulfaatti ei valmennuskemikaalina käytettäessä muuta pigmentin liukoisten suolojen määrää. Magnesium sen sijaan nostaa liukoisten suolojen määrää huomattavasti.

Taulukko 4 Liukoisten suolojen pitoisuudet kalsinoiduissa esikoenäytteissä.

Näyte	Kemikaalilisäys ^a	Konduktiivisuus μS/cm	Liukoiset suolat %
E01	Ei lisäystä	156,1	0,23
E11	0,02 % MgO	163,9	0,24
E12	0,1 % MgO	267,0	0,39
E41	0,05 % ZrO ₂	144,0	0,21
E42	0,16 % ZrO ₂	143,3	0,21

^a Perusvalmennuskemikaalien pitoisuudet (K₂SO₄, Al₂O₃) kaikissa näytteissä samat

9.1.5 Eri menetelmillä valmistettujen titaanidioksidipohjien vertailu

Pohjien perusominaisuuksien yhtäläisyyksien ja erojen selvittämiseksi kaikilla käytetyillä pohjamassoilla A, B ja C tehtiin alumiinivalmennus. Valmennetut massat kalsinoitiin rutiilipitoisuuteen 98,5-99,3 % ja kalsinoidun näytteen pigmenttiominaisuudet tutkittiin. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Vertailtaessa taulukon 5 tuloksia nähdään, että kalsinointilämpötiloissa oli eri pohjien välillä huomattavan suuria eroja. Kirkkaus ja sävy olivat selvästi parhaat pohjalla A, jossa sekä rautaa että kromia, kuparia ja vanadiinia oli vähän. Huomioitavaa oli pohjan B suuri kidekoko muihin verrattuna. Näin suurikiteisellä tuotteella optiset ominaisuudet eivät enää ole parhaimmillaan. Suuresta kidekoosta huolimatta pohjan B hiukkaskoot olivat lähempänä kidekokoja kuin muilla pohjilla, mikä viittasi tällä menetelmällä valmistetun pigmentin hyvään jauhautuvuuteen.

Jalava (1995) on tutkinut niobiumin vaikutusta pigmentin ominaisuuksiin sekä valmennuksessa että jo saostusvaiheessa lisättynä. Hänen mukaansa alumiinivalmennusta käytettäessä niobium vaikuttaa kalsinointilämpötilaa alentavasti sekä pigmenttiominaisuuksia parantavasti. Vaikutus on samansuuntainen molemmilla lisäystavoilla, mutta voimakkaampi saostusvaiheessa lisättynä. Pohjan A paras kirkkaus voi siten aiheutua paitsi pienistä hivenainemääristä myös raaka-aineen sisältämästä niobiumista.

Taulukko 5 Samalla tavalla valmennetun tuotteen vertailu eri pohjamassoilla.

	Pohja A	Pohja B	Pohja C
Lämpötila, °C	905	952	970
Rutiilipitoisuus, %	99,2	99,0	98,8
Kirkkaus	9,0	10,7	10,5
Sävy 100Ci	1,6	2,1	1,8
Kidekoko, nm	199	240	221
SFM1 (1 min) ^c	163	171	118
SFM1 (4 min) ^c	204	185	158
SFM2 (1 min) ^c	91	85	87
SFM2 (4 min) ^c	116	91	97
Hiukkaskoko (1 min) ^c	315	310	364
Hiukkaskoko (4 min) ^c	256	279	288
Värjäysvoima (1 min) ^c	24,3	24,9	22,4
Värjäysvoima (4 min) ^c	25,4	25,4	24,7
Alisävy (1 min) ^c	-8,6	-6,5	-4,8
Alisävy (4 min) ^c	-13,8	-8,5	-9,5
K ₂ SO ₄ , %	0,35	0,35	0,34
Al ₂ O ₃ , %	0,19	0,20	0,19
Nb, %	0,14 ^b	0,11 ^a	0,11 ^a
P ₂ O ₅ , %	0,14	0,13	0,13

^a Niobium lisätty valmennuksessa niobiumsulfaattiliuoksena

^b Niobium peräisin raaka-aineesta

^c Ajat suluissa ovat näytteen jauhatusaikoja

9.2 Koesarjat matemaattista mallinnusta varten

Valmennuskemikaalien vaikutus pigmenttiominaisuuksiin riippuu voimakkaasti pigmentin sisältämistä hivenaineista sekä muista valmennuskemikaaleista. Helpoin tapa saada selville usean eri kemikaalin yhdysvaikutukset on laatia matemaattiset mallit halutuille ominaisuuksille. Mallitusta varten tehtiin koesarjoihin valittiin muuttujiksi alumiini-, kalium- sekä niobiumpitoisuudet. Niobiumin vaikutus pigmentin ominaisuuksiin valmennuksessa lisättynä on Kemira Pigments Oy:ssä tehtyjen tutkimusten mukaan parantava (Juusela, 1995). Tehtyjen esikokeiden perusteella muuttujiksi valittiin magnesium- ja zirkoniumpitoisuudet (luku 9.1).

Täydellinen kalsinointikoesarja viiden valmennuskemikaalin kolmella pitoisuustasolla olisi vaatinut yhdelle pohjamassalle 3^5 eli 243 eri valmennusta. Näin ollen laadittiin Kemira Agro Oy:n Espoon tutkimuskeskuksen matemaatikon, fil. lis. Veli-Matti Taavitsaisen avustuksella koesuunnitelma, jolla minimoitiin tarvittavien kokeiden määrä. Kokeet suunniteltiin siten, että niiden perusteella oli mahdollista saada luotettavuudeltaan hyvät mallit alumiinin, kaliumin, niobiumin, magnesiumin ja zirkoniumin vaikutuksista titaanidioksidipigmenttien ominaisuuksiin.

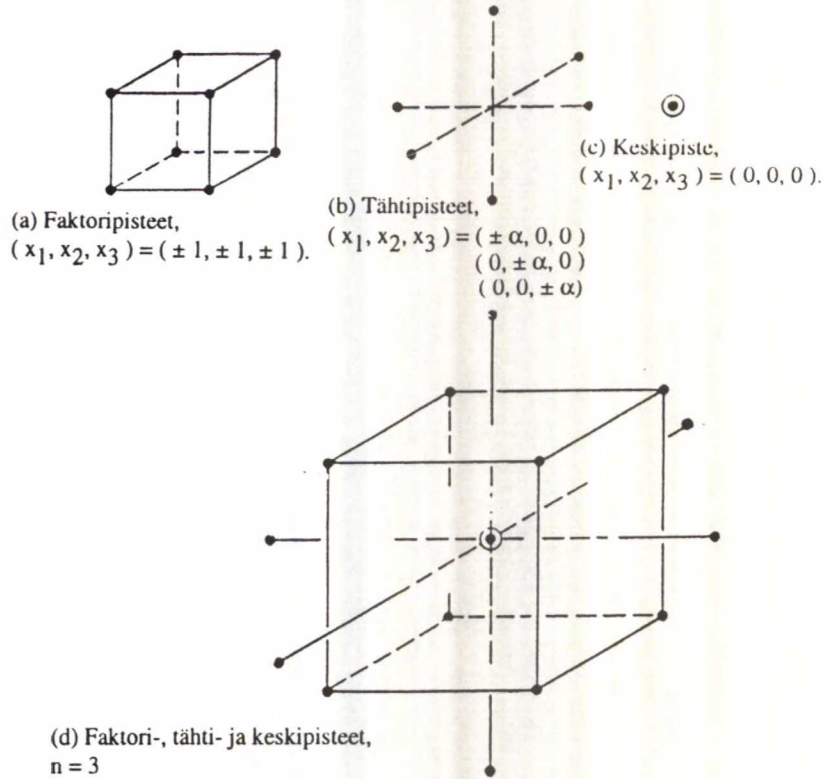
9.2.1 Koesuunnitelma

Selvitettäessä empiirisellä tutkimuksella yhden tai useamman Y-muuttujan sekä usean X-muuttujan välistä yhteyttä voidaan käyttää apuna ns. vastepintamenetelmiä. Vastepintamenetelmillä voidaan etsiä vastaus mm. seuraaviin kysymyksiin (Box *et al.*, 1978):

1. Kuinka muuttujien arvot tietyllä alueella vaikuttavat tiettyyn vasteominaisuuteen?
2. Millä muuttujien arvoilla saadaan tuote, joka täyttää laatuvaatimukset?
3. Millä muuttujien arvoilla vaste saadaan maksimoitua tai minimoitua ja miten vastepinta käyttäytyy tämän arvon lähellä?

Tässä työssä haluttiin selvittää lähinnä vastaus ensimmäiseen kysymykseen eli eri valmennuskemikaalien ja niiden määrien vaikutus eri pigmenttiominaisuuksiin. Koesuunnittelussa käytettiin *Central Composite Design* -menetelmää (CCD), joka soveltuu polynomimallien sovittamiseen dataan myös silloin, kun muuttujien mahdolliset yhdysvaikutukset huomioidaan (Box ja Draper, 1987; Deming ja Morgan, 1987, ss. 197-203; Weisberg, 1985).

Asetettaessa kaksitasoinen faktorikoesuunnitelma rinnakkain tähtikoesuunnitelman kanssa saadaan yhdistelmäkoesuunnitelma, jota voidaan käyttää estimoitaessa täydellisen toisen asteen polynomimallin kaikkia parametreja. Jos kahden erillisen koesuunnitelman keskipisteet ovat samat, saatua suunnitelmaa sanotaan *Central Composite Design* -koesuunnitelmaksi. Kuvassa 10 on esitetty faktorikombinaatiot CCD-koesuunnitelmassa kolmessa dimensiossa (Box ja Draper, 1987).



Kuva 10 *Central Composite Design* kolmessa dimensiossa ($n = 3$). (a) Faktoripisteet, $(x_1, x_2, x_3) = (\pm 1, \pm 1, \pm 1)$. (b) Tähtipisteet, $(x_1, x_2, x_3) = (\pm \alpha, 0, 0), (0, \pm \alpha, 0), (0, 0, \pm \alpha)$. (c) Keskipiste, $(x_1, x_2, x_3) = (0, 0, 0)$. (d) Kulma-, tähti- ja keskipisteet (Box ja Draper, 1987).

Täydellisessä CCD- koesuunnitelmassa kulmapisteitä on 2^n kpl, missä n on x -muuttujien määrä. Tähtipisteitä CCD-koesuunnitelmassa on $2n$ kpl. Tässä työssä kulmapisteistä valittiin vain osakoe (2^{n-1} kpl). Koska x -muuttujia (valmennuskemikaalien pitoisuuksia) oli viisi, kysessä oli siis 2^{5-1} -CCD-koesuunnitelma. Lisäksi aksiaali- eli tähtipisteet lyhennettiin siten, että tasojen $(x_1, x_2, x_3) = (\pm \alpha, 0, 0), (0, \pm \alpha, 0), (0, 0, \pm \alpha)$ sijasta käytettiin tasoja $(x_1, x_2, x_3) = (\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0)$ ja $(0, 0, \pm 1)$. Taulukossa 6 on esitetty laadittu lyhennetty 2^{5-1} -CCD-koesuunnitelma koodatussa muodossa. Taulukossa 7 on esitetty sama koesuunnitelma käytetyillä valmennuskemikaalitasoilla.

Taulukko 6 Lyhennetty 2^{5-1} -CCD-koesuunnitelma koodatussa muodossa.

Koe	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
1	+1	-1	-1	-1	-1
2	-1	+1	-1	-1	-1
3	-1	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	-1	+1	-1
6	+1	+1	-1	+1	-1
7	+1	-1	+1	+1	-1
8	-1	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	-1	+1
10	+1	+1	-1	-1	+1
11	+1	-1	+1	-1	+1
12	-1	+1	+1	-1	+1
13	+1	-1	-1	+1	+1
14	-1	+1	-1	+1	+1
15	-1	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1	+1
17	-1	0	0	0	0
18	+1	0	0	0	0
19	0	-1	0	0	0
20	0	+1	0	0	0
21	0	0	-1	0	0
22	0	0	+1	0	0
23	0	0	0	-1	0
24	0	0	0	+1	0
25	0	0	0	0	-1
26	0	0	0	0	+1
27	0	0	0	0	0

Taulukko 7 Lyhennetty 2⁵⁻¹-CCD-koesuunnitelma koesarjaa varten.

Koe	Al ₂ O ₃ % TiO ₂ :sta	K ₂ SO ₄ % TiO ₂ :sta	Nb mg/kg TiO ₂	MgO % TiO ₂ :sta	ZrO ₂ % TiO ₂ :sta
1	0,50	0,20	0	0	0
2	0	0,70	0	0	0
3	0	0,20	2000	0	0
4	0,50	0,70	2000	0	0
5	0	0,20	0	0,10	0
6	0,50	0,70	0	0,10	0
7	0,50	0,20	2000	0,10	0
8	0	0,70	2000	0,10	0
9	0	0,20	0	0	0,30
10	0,50	0,70	0	0	0,30
11	0,50	0,20	2000	0	0,30
12	0	0,70	2000	0	0,30
13	0,50	0,20	0	0,10	0,30
14	0	0,70	0	0,10	0,30
15	0	0,20	2000	0,10	0,30
16	0,50	0,70	2000	0,10	0,30
17	0	0,45	1000	0,05	0,15
18	0,50	0,45	1000	0,05	0,15
19	0,25	0,20	1000	0,05	0,15
20	0,25	0,70	1000	0,05	0,15
21	0,25	0,45	0	0,05	0,15
22	0,25	0,45	2000	0,05	0,15
23	0,25	0,45	1000	0	0,15
24	0,25	0,45	1000	0,10	0,15
25	0,25	0,45	1000	0,05	0
26	0,25	0,45	1000	0,05	0,30
27	0,25	0,45	1000	0,05	0,15

9.2.2 Koesarjojen suorittaminen

Koesuunnitelman valmennukset ja kalsinoinnit suoritettiin luvussa 2.4 kuvatulla tavalla. Kokeet tehtiin satunnaisessa järjestyksessä, jotta koesarjan pituudesta aiheutuvien mahdollisten systemaattisten virheiden vaikutus malleihin minimoituisi. Kalsinointiaika koesarjoissa oli 1,5 tuntia. Kalsinoitujen näytteiden ominaisuudet tutkittiin luvussa 2.5 kuvatuilla menetelmillä. Liitteessä 3 on esitetty massan A ja liitteessä 4 massan B koesarjavalmennusten mittaustulokset.

9.3 Pigmenttien valonherkkyyden tutkiminen

9.3.1 Valonherkkyyden määrittäminen

Valkoisen pigmentin valonherkkyys tarkoittaa valon vaikutuksesta tapahtuvaa muutosta sen kirkkaudessa sekä väri-indeksissä. Titaanidioksidissa neljän arvoinen titaani pelkistyy valon vaikutuksesta kolmenarvoiseksi, joka aiheuttaa pigmentin tummumisen sinertävän harmaaksi.

Tässä työssä tehtiin valonkestotestit sekä A- että B-pohjalla kuudelle eri tavalla valmennetulle kalsinointikoesarjan näytteelle. Valonkestotestit suoritettiin Kemira Pigments Oy:n määrittämissä (KP-MM-013) mukaisesti valmistamalla kuulamylyllä jauhetuista pigmenteistä hartsipasta, joka levitettiin valkoiselle pahvikortille ohueksi kalvoksi. Kuivuneet kortit peitettiin puoliksi suojalevyllä ja niitä valotettiin UV-säteilyllä 15 ja 30 minuutin ajan. Pigmenttikalvon reflektanssit mitattiin ElrephoMat DFC 5 -värimittarilla sekä valotetusta että valolta suojatusta kohdasta. Kirkkautta kuvaavan Y-heijastuksen sekä väri-indeksin 100CI muutokset ΔY ja $\Delta(100CI)$ ovat sitä suuremmat, mitä herkempää pigmentti on valolle.

Mittauksissa käytettiin standardina valonherkkyydeltään tunnettua jälkikäsiteltyä pigmenttiä. Valotusajat olivat poikkeuksellisen lyhyet, koska tutkittuja näytteitä ei oltu jälkikäsitelty. Jälkikäsittelemättömän pigmentin valonkesto on hyvin heikko verrattuna valmiiseen pigmenttiin. Vertailuna suoritettiin valonkestotesti myös titaanidioksiditehtaan jälkikäsittelemättömille sinkki- ja alumiinivalmennetuille näytteille sekä kummallakin pohjalla A ja B alumiinivalmennetuille näytteille.

9.3.2 Valonherkkyystestien tulokset

Taulukossa 8 on esitetty ΔY - ja $\Delta(100CI)$ -arvot 30 minuutin valotuksella menetelmillä A ja B valmistetuille pigmenteille. Lyhyemmällä 15 minuutin valotusajalla mitatut ΔY - ja $\Delta(100CI)$ -arvot olivat itseisarvoltaan hieman pienempiä, mutta vastasivat muuten pidemmällä valotuksella saatuja arvoja. Taulukosta nähdään, että B-näytteistä valmistetut hartsipastat olivat selvästi valkoisempia kuin A-näytteet, eli niiden Y-arvot olivat korkeammat. Kuvassa 11 on esitetty tutkittujen näytteiden ΔY -arvot ja samojen näytteiden $\Delta(100CI)$ -arvot kidekoon funktiona.

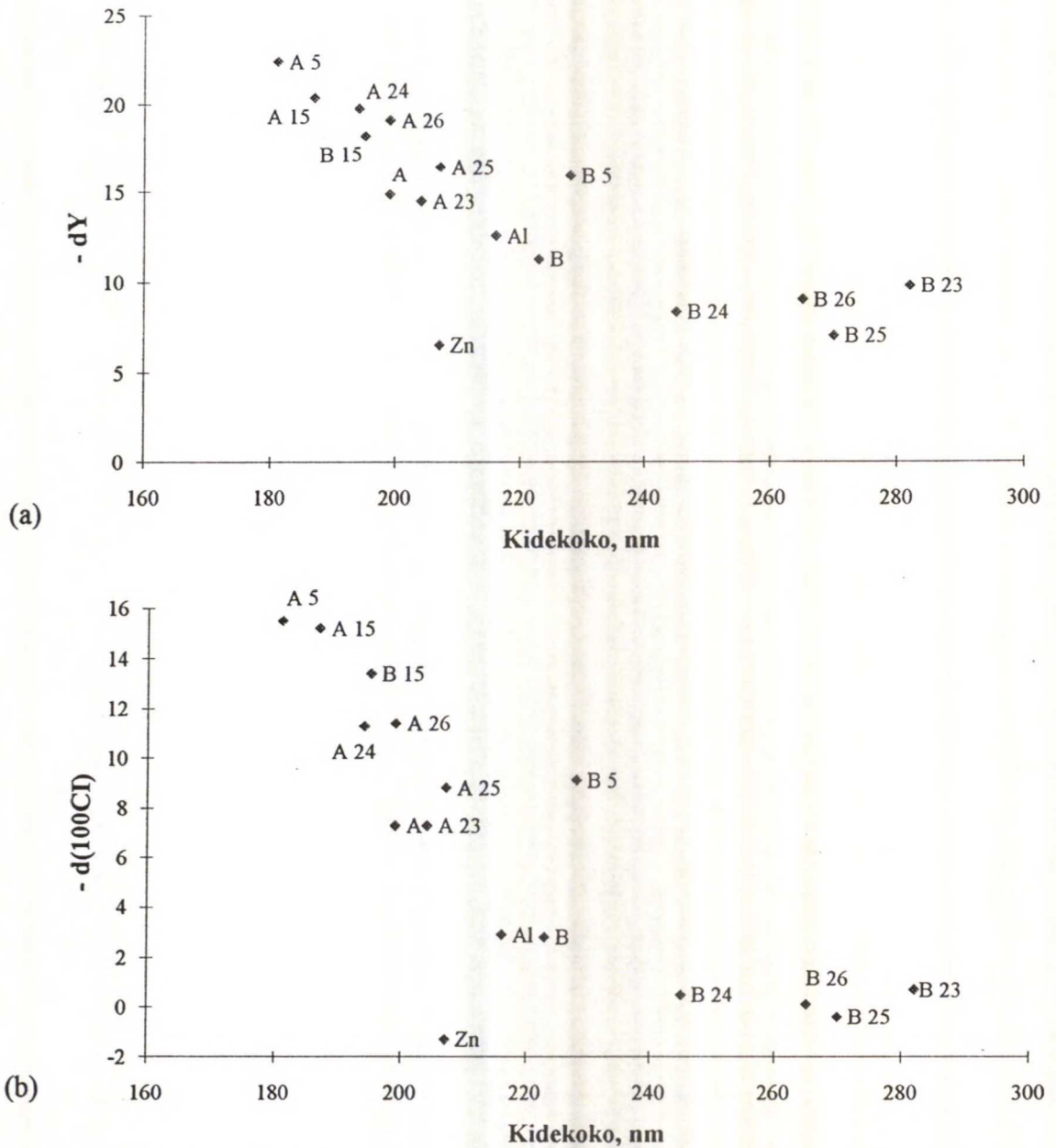
Taulukko 8 Valonherkkyystestin tulokset: valotusaika 30 minuuttia.

Näyte	Kidekoko nm	Y peitetty	Y valotettu	ΔY	100CI peitetty	100CI valotettu	$\Delta 100CI$
A 5	181	85,8	63,4	-22,4	-0,4	-15,9	-15,5
B 5	228	89,9	74,0	-15,9	1,0	-8,1	-9,1
A 15	187	85,9	65,5	-20,4	-1,7	-16,9	-15,2
B 15	195	87,8	69,6	-18,2	0,9	-12,5	-13,4
A 23	204	92,2	77,7	-14,5	0,6	-6,7	-7,3
B 23	282	92,9	83,1	-9,8	0,6	-0,1	-0,7
A 24	194	91,7	71,9	-19,8	0,2	-11,1	-11,3
B 24	245	93,4	85,1	-8,3	0,5	0	-0,5
A 25	207	91,6	75,2	-16,4	0,7	-8,1	-8,8
B 25	270	93,0	86,0	-7,0	0,6	1,0	0,4
A 26	199	91,5	72,4	-19,1	0,6	-10,8	-11,4
B 26	265	93,2	84,2	-9,0	0,5	0,4	-0,1
A ^c	199	90,8	75,9	-14,9	0,9	-6,4	-7,3
B ^c	223	92,6	81,3	-11,3	0,5	-2,3	-2,8
Zn-valm. ^a	207	92,5	86,0	-6,5	0,9	2,2	+1,3
Al-valm. ^b	216	92,2	79,6	-12,6	1,2	-1,7	-2,9

^a Kalsinoinnin poistonäyte titaanidioksiditehtaalta, sinkkivalmennus

^b Kalsinoinnin poistonäyte titaanidioksiditehtaalta, alumiinivalmennus

^c Koesarjoissa käytetyt pohjat A ja B, tavallinen alumiinivalmennus



Kuva 11 Y-arvon (a) ja 100CI-arvon (b) muutos 30 minuutin valotusajalla kidekoon funktiona

Kuvan 11 perusteella voidaan todeta, että pigmentin valonkesto riippuu ensisijaisesti sen kidekoosta. Yleisesti valonkesto näyttää saavuttavan vakiotason kidekoon kasvaessa yli 240 nanometrin. Sinkkivalmennettu tehtaalla näyte poikkesi muista näytteistä sinkin stabiloivan vaikutuksen ansiosta. Suuremman kidekokonsa ansiosta B-näytteiden valonkesto oli parempi kuin A-näytteiden. Alumiinivalmennettu B-näyte oli sekä valonkestoltaan että kidekooltaan Kemira Pigments Oy:n Porin tehtaalla kalsinoidun alumiinivalmennetun jälkikäsittelemättömän tuotteen tasoa. Mielenkiintoista on näytteen B5 poikkeaminen selvästi muista. Tämän näytteen kidekoko ja valonkestotestin mittaustulokset olisi hyvä varmistaa uusintakokeilla.

Valmennuksissa 23, 24, 25 ja 26 K_2SO_4 -pitoisuus oli 0,45 %, Al_2O_3 -pitoisuus 0,25 % ja lisätty Nb-pitoisuus 1000 ppm. Valmennuksissa 23 ja 24 ZrO_2 -pitoisuus oli 0,15 %. Näyte 23 ei sisältänyt magnesiumia lainkaan, kun taas näytteessä 24 MgO-pitoisuus oli 0,1 %. Kuvien 11 ja 12 perusteella magnesiumlisäys vaikuttaa kidekokoa pienentävästi, jolloin valonkesto hieman heikkenee.

Valmennuksissa 25 ja 26 MgO-pitoisuus oli vakio 0,05 %. Zirkoniumia ei valmennuksessa 25 lisätty ollenkaan, kun taas valmennuksessa 26 ZrO_2 -pitoisuus oli 0,3 %. Zirkoniumin vaikutuksesta ei näiden kokeiden perusteella voida tehdä päätelmiä.

Toivottua sinkin kaltaista valonkesto-ominaisuuksia stabiloivaa vaikutusta kummallakaan lisätyistä kationeista ei näiden kokeiden perusteella ole. Tulosten varmistamiseksi olisi tärkeää valmistaa titaanidioksidia jälkikäsittelyihin riittävä määrä, jotta voitaisiin tutkia valmista pigmenttiä. Ainakin tulisi tehdä useampia valmennuksia, joissa vain magnesium- ja zirkoniummäärät vaihtelisivat ja muiden lisättyjen aineiden määrät olisivat vakiot.

10 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Kalsinointikoesarjojen liitteissä 3 ja 4 esitettyjen mittaustulosten tilastollinen analysointi suoritettiin Haarion ja Taavitsaisen (1991) Matlab-ohjelmistoon kehittämällä *Data Analysis Toolbox* -ohjelmalla sekä Taavitsaisen ja Korhosen (1992) kehittämällä epälineaarilla PLS-regressiomenetelmällä. Regressiomallia laadittaessa valittiin ensin yhdelle tai useammalle vasteelle eli y-muuttujalle sopiva mallityyppi. Mallin parametrit estimoitiin mittaustuloksiin sovittamalla ja vaikutukseltaan vähäiset tekijät karsittiin mallista muuttujanvalinnalla.

Laadittuja malleja tulkittiin vastepintakuvaajien avulla ja niiden luotettavuutta arvioitiin tilastollisilla menetelmillä. Mallien ja datan välistä yhteensopimattomuutta tutkittiin kirkkaus- ja sävymalleissa yhteensopimattomuustestillä (*lack of fit test*). Kaikkien mallien ennustuskypsyä määritettiin ristiinvalidoinnilla.

10.1 Pigmenttiominaisuuksien mallituksessa käytetyt matemaattiset menetelmät

10.1.1 Epälineaarinen PLS-regressio (NLPLS)

Epälineaarista mallitusta kannattaa sen hankaluuden vuoksi käyttää vain tapauksissa, joissa epälineaarisuus x- ja y-muuttujien välisessä riippuvuudessa on todennäköistä. Tyypillisessä tapauksessa riippuvuudessa on olemassa minimi tai maksimi tai jonkinlaista tyydyttymistä on odotettavissa. Tyydyttymisellä tarkoitetaan tässä sitä, että liikuttaessa x-avaruudessa johonkin suuntaan vaste ei enää muutu (Haario ja Taavitsainen, 1994).

Epälineaaristen riippuvuuksien mallinnuksessa voidaan käyttää esimerkiksi neuraali-verkkoja, joiden heikkoutena on kuitenkin mittausrvirheiden heikko kompensoitavuus. Yleensä mallitettaessa mittaustuloksia, joissa voidaan olettaa olevan runsaasti kohinaa, voidaan käyttää PLS-regressiota (*Partial Least Squares*). Tässä työssä käytettiin Taavitsaisen ja Korhosen (1992) kehittämää NLPLS-regressiota (*Non-Linear Partial Least Squares Regression*), joka soveltuu voimakkaasti epälineaaristen riippuvuuksien selvittämiseen runsaasti kohinaa sisältävistä mittaustuloksista.

Epälineaarisessa PLS-regressiossa muodostetaan alkuperäisten muuttujien välisiä lineaarikombinaatioita eli latenttimuuttujia, joiden yhteyttä kuvataan linkkifunktion avulla (Taavitsainen ja Korhonen, 1992). Käyttäjä voi valita linkkifunktion muodon haluamallaan tavalla.

Mallin muodostaminen aloitetaan valitsemalla vaste- eli y-muuttujat, joille malli halutaan laatia, sekä x-muuttujat, joiden vaikutus vasteeseen halutaan selvittää. Myös yhdysvaikutuksia sekä useamman asteen termejä voidaan käyttää x-muuttujina. Taavitsaisen ja Korhosen (1992) NLPLS-regressiossa käytetään skaalattuja x- ja y-muuttujia X_i ja Y_i :

$$X_i = \frac{x_i - \bar{x}_i}{s_{xi}} \quad (8)$$

$$Y_i = \frac{y_i - \bar{y}_i}{s_{yi}} \quad (9)$$

missä x_i = i:s x-muuttuja
 \bar{x}_i = i:nnen x-muuttujan keskiarvo
 s_{xi} = i:nnen x-muuttujan keskihajonta
 y_i = i:s y-muuttuja
 \bar{y}_i = i:nnen y-muuttujan keskiarvo
 s_{yi} = i:nnen y-muuttujan keskihajonta.

Muuttujatermien valinnan ja skaalauksen jälkeen valitaan sopiva linkkifunktio f , joka on yhteys x- ja y-muuttujien välillä latenttimuuttujien t ja u välityksellä. Latenttimuuttujat määritellään yhtälöillä 10 ja 11:

$$t_i = \sum_{j=1}^{n_x} w_{ij} X_j \quad (10)$$

missä X_j = mallin j:s x-muuttuja
 w_{ij} = j:nnen x-muuttujan painokerroin dimensiassa i
 n_x = x-muuttujien lukumäärä
 t_i = x-muuttujien painotettu summa dimensiassa i.

$$u_i = \sum_{j=1}^{n_y} c_{ij} Y_j \quad (11)$$

missä Y_j = mallin j:s y-muuttuja
 c_{ij} = j:nnen y-muuttujan painokerroin dimensiassa i
 n_y = y-muuttujien lukumäärä
 u_i = y-muuttujien painotettu summa dimensiassa i.

Latenttimuuttujien t ja u välien yhteys dimensiassa i voidaan ilmaista yhtälön 12 avulla:

$$u_i = f_i(t_i) \quad (12)$$

Linkkifunktio f voi olla mikä tahansa funktio latenttimuuttujien t ja u välillä. Käytettäessä kvadraattista linkkifunktiota se on muotoa

$$f_i(t) = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 \quad (13)$$

missä b :t ovat malliparametreja.

Malli muodostetaan iteraatioalgoritmillä, jossa ensin annetaan alkuarvot painokertoimille w ja c sekä malliparametreille b . Tämän jälkeen lasketaan latenttimuuttujat t ja u sekä näiden yhteys yhtälön $u_i = f_i(t_i)$ mukaan. Iteroinnissa maksimoidaan latenttimuuttujien varianssien sekä latenttimuuttujien välisen korrelaation neliön painotettua geometrista keskiarvoa (Haario ja Taavitsainen, 1994). Tässä työssä tehdyissä malleissa painotettiin neliösummaa hyvin suurella painokertoimella, jolloin menetelmä oli suhteellisen lähellä pienimmän neliösumman menetelmää.

Mallit muodostetaan yksi dimensio kerrallaan halutulle määrälle dimensioita. Uuden dimension malliparametrit estimoidaan edellisen dimension residuaaleille, eli uusi dimensio selittää sitä vaihtelua mittaustuloksissa, jota edellinen dimensio ei pysty selittämään.

10.1.2 Yhteensopimattomuustesti

Yhteensopimattomuustesti (*lack of fit*) on menetelmä, jolla voidaan tutkia regressiomallin tarkkuutta suhteessa mittausten toistettavuuteen (Milton ja Arnold, 1990; Deming ja Morgan, 1987, ss. 135-149; Box ja Draper, 1986, ss. 70-74). Siinä tutkitaan mallin residuaaleja eli mittaushavainnon ja mallin estimoiman Y -muuttujan arvon erotuksia. Menetelmässä residuaalien neliösumma jaetaan Y -muuttujan kokeelliseen, mittauksen toistettavuudesta aiheutuvaan virheeseen (*pure error, experimental error*) sekä mallin epätarkkuudesta aiheutuvaan virheeseen (*error due to lack of fit*). Jos malli on sopiva, suurin osa residuaalien neliösummasta aiheutuu koevirheestä. Jos malli taas on epätarkka, suuri osa aiheutuu mallin yhteensopimattomuudesta. Kun menetelmän toistettavuutta ei ennestään tunneta, käytetään yhteensopimattomuuden arvioimisessa F -testiä.

10.1.3 Ristiinvalidointi

Ristiinvalidoinnissa malli sovitetaan mittauspisteisiin jättämällä mittauspisteistä osa pois, minkä jälkeen ennustetaan pois jätetyille pisteille mallin antamat arvot ja lasketaan jäännöstermi eli ennustuskyky poistetuissa pisteissä. Selityskyky ja ennustuskyky kuvaavat yhdessä mallia hyvin, koska selityskyky antaa yleensä liian hyvän ja ennustuskyky liian huonon estimaatin (Holmberg ja Pokkinen, 1995). Sovitettaessa toisen asteen yhtälöä, jossa on runsaasti tekijöitä ja näin ollen myös parametreja, saadaan mallille usein varsin hyvä selitysaste, vaikka sen ennustuskyky olisikin heikko. Mallin selityskyky voi olla heikko siksi, että mallin rakenne ei sovi prosessille, tai siksi, että mittaustuloksissa esiintyy liian suuria vaihteluita ja epävarmuuksia.

10.2 Laaditut mallit

Mallit laadittiin erikseen eri pohjamateriaaleille, koska uudella menetelmällä valmistettu pohjamateriaali B eroaa monelta osin tavallisesta pohjasta (Juusela, 1995). Mallit laadittiin erikseen kullekin pigmenttiominaisuudelle (kirkkaus, sävy, kidekoko, hiukkaskoko, SFM) sekä kalsinointilämpötilalle. Vaalennusvoimalle ja alisävyille kelvollista mallia ei saatu. Tämä aiheutui määritysmenetelmän epätarkkuudesta, jonka vuoksi mittauksen sisäinen hajonta oli hyvin suurta verrattuna valmennuskemikaalien aiheuttamaan vaihteluun. Sulfaattipitoisuuksia ei mallitettu, mutta ne korreloivat selvästi kaliumsulfaattipitoisuuden kanssa. Magnesiumvalmennus näytti myös hieman lisäävän pigmenttiin jäävän rikin määrää.

Laadituissa malleissa käytettiin joko mittaustiedoista skaalattuja x-muuttujia sellaisenaan (X_1, X_2, \dots, X_n) tai lisäksi x-muuttujien yhdysvaikutustermejä (esim. $X_1 X_2$) ja x-muuttujien toisen asteen termejä (esim. X_1^2). Ylisovitus on kuitenkin vaarana, kun mallissa on paljon termejä, minkä vuoksi suurta termien määrää tulee välttää. Tämän vuoksi vaikutukseltaan vähäiset termit karsittiin mallista muuttujanvalinnalla. Muuttujanvalinnassa käytettiin rangaistusfunktioitekniikkaa, jossa pieniä painokertoimia rangaistiin.

Mallituksessa käytettiin ainoastaan vakiorutiilipitoisuuteen (98,8-99,3 %) kalsinoitujen näytteiden mittaustuloksia. Kalsinointilämpötilaa ei otettu malleihin muuttujaksi, koska se riippuu pääasiassa valmennuskemikaaleista.

10.2.1 Kirkkaus-, sävy- ja lämpötilamallit

Kirkkaus-, sävy- ja lämpötilamalleja muodostettaessa x-muuttujina käytettiin koesarjassa käytettyjen valmennuskemikaalien pitoisuuksia (5 kpl) sekä niiden parittaisia yhdysvaikutuksia (10 kpl). Näistä vaikutukseltaan vähäiset karsittiin mallista muuttujanvalinnalla. Vasteita eli y-muuttujia näissä malleissa oli kussakin vain yksi, eli kirkkauteen, sävyyn ja kalsinointilämpötilaan vaikuttavat tekijät mallitettiin erikseen. Pohjamassalla A tehdyn koesarjan näytteet 4 ja 10 jouduttiin jättämään pois mittaustuloksista, koska koko koesarjan tulosten perusteella laadittu malli ei kyennyt niitä ennustamaan. Näiden näytteiden kalsinointilämpötila oli erittäin korkea, minkä vuoksi ilmeisesti sintrautuminen, pigmentin kovuus tai muu mallin kannalta tuntematon muuttuja vaikutti pigmentin kirkkauteen.

Kummallakin pohjalla tehtyjen kokeiden perusteella saatiin kirkkaudelle, sävyille ja kalsinointilämpötilalle hyvät mallit yhdellä dimensiolla. Lämpötilamallia laadittaessa kokeiltiin kaksidimensioista mallia, mutta toinen dimensio todettiin ristiinvalidoinnin perusteella mallin ennustuskykyä heikentäväksi. Kirkkaus-, sävy- ja lämpötilamallien vastepintakuvaajia on esitetty liitteissä 5-7 ja mallien parametrit on esitetty liitteessä 11.

Kirkkausmallien perusteella laadituista vastepintakuvaajista voidaan havaita, että kaliumilla ja alumiinilla on voimakas yhteisvaikutus kirkkauteen. Erityisesti pohjamassalle A laaditussa mallissa tietyllä K_2SO_4 - Al_2O_3 -suhteella kirkkaudessa on nähtävissä ns. laaksoalue, eli pienet kemikaalimäärien vaihtelut eivät muuta kirkkausarvoa juuri ollenkaan.

Magnesium paransi laadittujen mallien perusteella kirkkautta ja sävyä selvästi. Nio- biumilla ja zirkoniumilla oli mielenkiintoinen yhdysvaikutus. Yhdessä ne huononsivat kirkkautta, mutta erikseen muiden kemikaalien määristä riippuen joko hieman paransivat tai eivät merkittävästi vaikuttaneet.

Verrattaessa kirkkausmallin kuvaajia eri pohjamateriaaleilla huomiota kiinnitti se, että myös tavallisella menetelmällä valmistetulla pigmentillä A päästiin samantasoisiin kirkkauksiin kuin uudella menetelmällä B valmistetulla pigmentillä. Tämä aiheutui käytetyn pohjamassan A poikkeuksellisen pienistä hivenainemääristä sekä toisaalta pohjamassan B suuresta rautapitoisuudesta.

Lämpötilamallin kuvaajien perusteella kalium ja alumiini kohottivat kalsinointilämpötilaa eli hidastavat rutiloitumista. Magnesiumilla sen sijaan oli rutiloitumista edistävä vaikutus. Muut tässä työssä tutkituista kemikaaleista eivät vaikuttaneet merkittävästi kalsinointilämpötilaan.

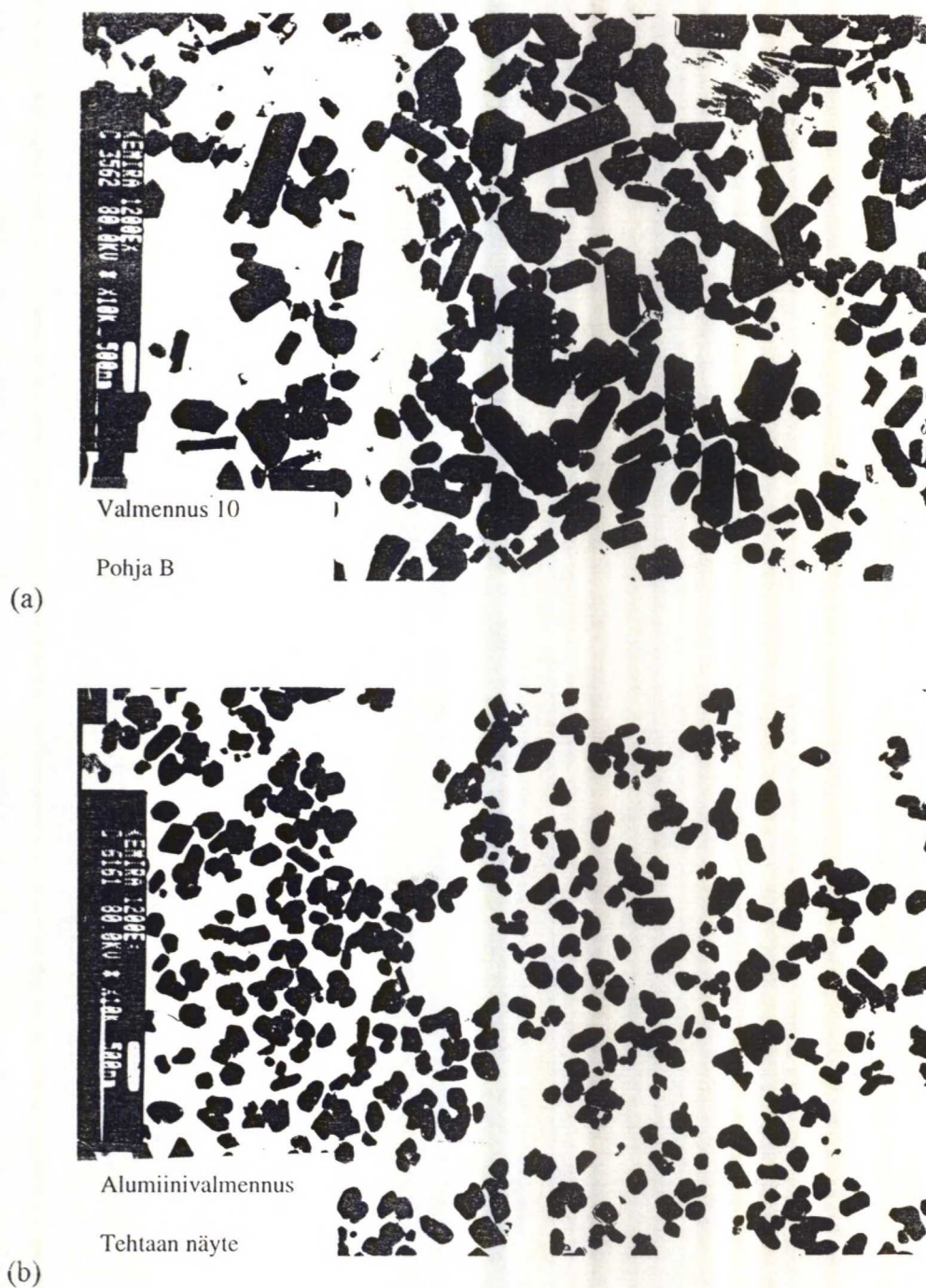
10.2.2 Kidekokomalli

Kidekokomittauksen tuloksista taulukoitiin sekä keskimääräinen kidekoko että kidekoon hajonta. Kidekokomallissa käytettiin x-muuttujina valmennuskemikaalipitoisuuksia yhdysvaikutuksineen, joista valittiin merkitsevät muuttujanvalinnalla. Koska kidekoon ja sen hajonnan valmennuskemikaaliriippuvuuksien voidaan olettaa olevan hyvin samankaltaisia, ne mallitettiin yhdessä eli molemmat olivat y-muuttujina.

Kidekoolle ja sen hajonnalle laadittiin mallit kahdella dimensiolla. Ristiinvalidoinnissa kävi kuitenkin ilmi, että toinen dimensio heikensi erityisesti pohjamassalle A laaditun mallin ennustuskykyä, vaikka sen selityskyky parani. Kidekoon yhdellä dimensiolla piirretyt vastepintakuvaajat on esitetty liitteessä 8 ja mallin parametrit liitteessä 11.

Kalium vaikuttaa kidekoon selvästi kidettä kasvattaen. Muiden kemikaalien vaikutukset ovat vähäisiä. Merkille pantavaa on myös eri pohjamassoista valmistettujen pigmenttien osittain erilainen käyttäytyminen: pohjalla A magnesium ja zirkonium näyttävät pienentävän kidekokoja, kun taas pohjalla B ne suurentavat sitä. Yleisesti ottaen kidekoot menetelmällä B valmistetussa pigmentissä olivat selvästi suurempia kuin menetelmällä A valmistetussa pigmentissä. Kaliumsulfaattilisäys kasvattaa menetelmällä B valmistetun pigmentin kidekoon helposti liian suureksi. Se myös pitkulaistaa kidettä. Kuvassa 12 on esitetty transmissioelektronimikroskooppikuvat B-pohjamasasta valmistetusta näytteestä B10 sekä vertailuna titaanidioksiditehtaan kalsinoinnin poiston alumiinivalmennetusta näytteestä. Näytteen B10 kuvassa näkyy erittäin selvästi suuren kaliumsulfaattipitoisuuden (0,58 %) vaikutus. Kiteet ovat suuria ja pitkulaisia, jolloin niillä ei enää ole pigmenttiominaisuuksia.

Ilmeisesti kidekoon kasvu tapahtui uudella menetelmällä valmistetussa pigmentissä tavallista herkemmin ja samalla hallitsemattomammin. Juuselan (1995) tutkimassa menetelmällä B valmistetussa titaanidioksidihydraattimassassa kidekoot olivat lähes normaalilla tasolla, joten ilmeisesti eri valmistuserät olivat tässä suhteessa jonkin verran erilaiset.



Kuva 12 Transmissioelektronimikroskooppikuvat (a) koesarjan näytteestä B10 sekä (b) titaanidioksiditehtaan alumiinivalmennetusta kalsinoinnin poistosta.

10.2.3 Hiukkaskoko- ja SFM-mallit

Hiukkaskokomalli massalle A laadittiin käyttäen x-muuttujina vain valmennuskemikaalipitoisuuksia ilman yhdysvaikutuksia. Tällöin muuttujien karsintaa ei tarvittu. Massalle B ei näin kuitenkaan saatu hyvää mallia, joten sille laaditussa mallissa x-muuttujina olivat valmennuskemikaalipitoisuudet yhdysvaikutuksineen ja kvadraattisine termeineen. Termien karsinta muuttujanvalinnalla suoritettiin samoin kuin muissa malleissa. Kummallekin pohjamassalle mallit laadittiin käyttäen y-muuttujina keskimääräistä hiukkaskokoa 1 ja 4 minuutin jauhatuksen jälkeen.

Samoin kuin kidekokomallissa, myös hiukkaskoolle mallit laskettiin useammalla dimensiolla. Myös näissä malleissa ensimmäinen dimensio osoittautui ennustuskyvyltään parhaaksi. Hiukkaskokomallin vastepintakuvaajat on esitetty liitteessä 9 ja mallin parametrit liitteessä 11.

Kummallakin pohjalla SFM-mallit laadittiin ilman x-muuttujien yhdysvaikutustermejä. Malleissa y-muuttujina olivat SFM1- ja SFM2-arvot sekä 1 että 4 minuutin jauhatuksilla. Mallit laskettiin neljällä dimensiolla, mutta ristiinvalidoinnin perusteella kaksidimensioinen malli oli paras kummallekin pohjamassalle. SFM-mallin vastepintakuvaajat on esitetty liitteessä 10 ja mallin parametrit liitteessä 11.

Hiukkaskoko- ja SFM-malleista ei voida havaita magnesiumin, zirkoniumin ja niobiumin vaikuttavan pigmentin jauhautuvuuteen. Alumiinin ennestään tunnettu tuotetta kovettava vaikutus sen sijaan näkyy erityisen selvästi pohjamassalle A laaditussa hiukkaskokomallissa, jonka mukaan muut kemikaalit eivät vaikuta hiukkaskokoon juuri ollenkaan. Pohjamassalla B alumiinin vaikutus on vähäinen, mutta kalium nostaa hiukkaskokoa selvästi. Tämä saattaa aiheutua osittain sen voimakkaasta vaikutuksesta kidekokoon.

Menetelmällä B valmistetuilla pigmenteissä kidekoon sekä hiukkaskoon erotus oli sekä yhden että neljän minuutin jauhatuksen jälkeen selvästi pienempi kuin menetelmällä A valmistetuilla pigmenteillä. Tämä vastaa Juuselan (1995) tuloksia menetelmällä B valmistetun pigmentin paremmasta jauhautuvuudesta, eli uudella menetelmällä B valmistettu pigmentti jauhautuu helpommin yksittäiskiteiksi. Hiukkas- ja kidekokotuloksia verrattaessa on huomattava, että erilaisista määritysmenetelmistä johtuen hyvin jauhautuneellekaan pigmentille ei saada aivan saman suuruisia hiukkas- ja kidekoon arvoja.

10.2.4 Valmennuskemikaalien optimipitoisuusalueet laadittujen mallien perusteella

Laadittujen kirkkaus-, sävy- ja lämpötilamallien vastepintakuvaajien avulla eri menetelmillä valmistetuille titaanidioksidihydraattipohjille ei muuttujien määrästä ja lukuisista yhdysvaikutuksista johtuen voida sellaisenaan löytää optimaalisia valmennuskemikaalipitoisuuksia. Vastepintakuvaajien perusteella voidaan kuitenkin päätellä, mitkä kemikaalit vaikuttavat positiivisesti ja minkä tasoisina pitoisuuksina. Tämän perusteella paras valmennus voidaan valita muiden vaikuttavien seikkojen perusteella, joita ovat esimerkiksi kemikaalien hinta ja saatavuus sekä eri pigmenttiominaisuuksien tärkeysjärjestys. Esimerkiksi niobiumin käytössä ongelmana on niobiumyhdisteiden liuotuksen hankaluus, minkä vuoksi käytännössä helpommin toteutettava ratkaisu saattaisi olla enemmän niobiumia sisältävän titaaniraaka-aineen käyttö.

Uudella menetelmällä B valmistetun pigmentin kidekoko kasvaa liian suureksi jo melko pienillä kaliumpitoisuuksilla. Parhaat ominaisuudet saadaan, kun K_2SO_4 -pitoisuus kalsinoidussa pigmentissä on alle 0,4 % ja Al_2O_3 -pitoisuus alle 0,2 %. Magnesiumliuoksen lisäys valmennuksessa parantaa kirkkautta ja sävyä niin merkittävästi, että tässä työssä tutkittu suurin pitoisuus (0,1 % MgO :a TiO_2 :sta) saattaa vaikuttaa kirkkauteen jopa joitakin KIEM-yksikköjä. Niobium- ja zirkoniumkemikaalien käyttö samassa valmennuksessa ei laadittujen mallien perusteella paranna pigmenttiä. Ilmeisesti parhaisiin tuloksiin päästään ilman zirkoniumlisäystä käytettäessä niobiumpitoista raaka-ainetta.

Myös menetelmällä A valmistetulla pigmentillä voidaan tässä työssä laadittujen mallien perusteella päästä jonkin verran parempiin kirkkauksiin hieman nykyistä pienemmillä kalium- ja alumiinimäärillä. Toisaalta kalium- ja alumiinikemikaalien määrien pienentäminen saattaisi huonontaa muita ominaisuuksia, esimerkiksi valon- ja säänkestoa, sekä pienentää kidekokoja liian pieneksi. Myös magnesiumkemikaalilisäys saattaisi kidekokoja pienentävän vaikutuksensa vuoksi kirkkauden paranemisen ohella aiheuttaa pigmentin peittokyvyn ja värjäysvoiman heikkenemisen.

10.3 Arvio laadittujen mallien luotettavuudesta

10.3.1 Mallien arviointi ristiinvalidoinnilla

Liitteessä 12 on esitetty ristiinvalidoinnilla suoritettujen mallien tarkistukset sekä mallien sovitukset mittaustuloksiin. Laadittujen mallien sovituksen selitysasteet (selityskyky) sekä ristiinvalidoinnin selitysasteet (ennustuskky) pohjamassalle A on esitetty taulukossa 10 ja pohjamassalle B taulukossa 11.

Taulukko 10 Laadittujen mallien selitys- ja ennustuskyky pohjamassalle A

Malli	Selityskyky	Ennustuskyky
Kirkkaus	96,3	73,7
Sävy	88,7	42,9
Lämpötila	96,9	94,0
Kidekoko	78,2	50,7
Kidekoon hajonta	92,3	29,9
Hiukkaskoko (1 min) ^a	81,2	55,4
Hiukkaskoko (4 min) ^a	84,7	53,0
SFM1 (1 min) ^a	88,3	77,9
SFM1 (4 min) ^a	84,6	71,5
SFM2 (1 min) ^a	72,9	53,2
SFM2 (4 min) ^a	83,6	65,3

^a Ajat suluisa ovat näytteen jauhatusaikoja.

Taulukko 11 Laadittujen mallien selitys- ja ennustuskyky pohjamassalle B

Malli	Selityskyky	Ennustuskyky
Kirkkaus	92,2	75,8
Sävy	82,3	26,9
Lämpötila	92,9	89,4
Kidekoko	68,4	63,4
Kidekoon hajonta	91,6	86,2
Hiukkaskoko (1 min) ^a	88,2	63,3
Hiukkaskoko (4 min) ^a	85,7	61,2
SFM1 (1 min) ^a	83,3	60,4
SFM1 (4 min) ^a	82,2	60,5
SFM2 (1 min) ^a	91,1	83,9
SFM2 (4 min) ^a	94,4	88,0

^a Ajat suluisa ovat näytteen jauhatusaikoja.

Hyvässä mallissa selityskyky ja ennustuskky eivät merkittävästi poikkea toisistaan. Molempien sävymallien ristiinvalidoinnin selitysaste on huono. Liitteessä 12 esitetyn sävymallin kuvaajan perusteella tämä aiheutuu kuitenkin suurimmaksi osaksi koesarjan valmennuksesta 2, jota malli ei kummallakaan pohjalla kykene ennustamaan. Käytetyn koesuunnitelman kaltaisessa osakokeessa jokainen koepiste on mallin kannalta tärkeä, joten ristiinvalidointi tyypillisesti antaa pessimistisen kuvan mallin luotettavuudesta. Tässä tapauksessa valmennus 2 (0,7 % K_2SO_4) oli ilmeisesti niin merkitsevä, että sen pois jättäminen vaikutti poikkeuksellisen radikaalisti. Näin ollen sävymallit ovat todennäköisesti huomattavasti paremmat kuin ennustuskvyn perusteella voi päätellä.

Sävymallien ennustuskky olisi voinut parantua myös karsimalla mallista enemmän pienen painokertoimen ($< 0,1$) saaneita muuttujia. Kide- ja hiukkaskokomallien heikko ennustuskky aiheutune osittain mittauksen epätarkkuudesta. Lämpötilamallit ovat erittäin hyvät kummallakin pohjalla. Myös kirkkausmalli on varsin hyvä.

Taulukoissa 12 ja 13 on esitetty ristiinvalidoinnilla arvioitdut virheet pohjamassoille A ja B laadituille malleille. Kirkkaus- ja sävymallien suuri suhteellinen virhe selittyy näytebrikin valonherkkyydestä aiheutuvalla mittauksen suurella hajonnalla.

Taulukko 12 Ristiinvalidoinnilla arvioidut virheet pohjamassalle A laadituille malleille

Malli	Absoluuttinen virhe	Suhteellinen virhe
Kirkkaus	0,9	10,5 %
Sävy	0,2	15,9 %
Kalsinointilämpötila	10 °C	1,0 %
Kidekoko	12 nm	5,7 %
Kidekoon hajonta	10 nm	16,4 %
Hiukkaskoko (1 min) ^a	22 nm	6,3 %
Hiukkaskoko (4 min) ^a	15 nm	5,3 %
SFM1 (1 min) ^a	12	7,8 %
SFM1 (4 min) ^a	11	6,1 %
SFM2 (1 min) ^a	4	3,8 %
SFM2 (4 min) ^a	7	6,2 %

^a Ajat suluissa ovat näytteen jauhatusaikoja.

Taulukko 13 Ristiinvalidoinnilla arvioidut virheet pohjamassalle B laadituille malleille

Malli	Absoluuttinen virhe	Suhteellinen virhe
Kirkkaus	0,9	10,8 %
Sävy	0,2	11,4 %
Kalsinointilämpötila	11 °C	1,1 %
Kidekoko	13 nm	5,2 %
Kidekoon hajonta	5 nm	5,1 %
Hiukkaskoko (1 min) ^a	17 nm	4,9 %
Hiukkaskoko (4 min) ^a	14 nm	4,4 %
SFM1 (1 min) ^a	10	6,6 %
SFM1 (4 min) ^a	10	6,0 %
SFM2 (1 min) ^a	3	3,6 %
SFM2 (4 min) ^a	4	4,6 %

^a Ajat suluissa ovat näytteen jauhatusaikoja.

10.3.2 Kirkkaus- ja sävymallien arviointi yhteensopimattomuustestillä

Yhteensopimattomuustestiä varten joillekin näytteille tehtiin toistokalsinoiteja samassa lämpötilassa, jossa oli saatu oikea rutiilipitoisuus (98,7-99,3 %). Uudelleen kalsinoiduista näytteistä mitattiin kirkkaus ja sävy. Taulukossa 14 on esitetty toistokokeiden perusteella lasketun yhteensopimattomuustestin tulokset kirkkausmalleille ja taulukossa 15 sävymalleille.

Taulukko 14 Yhteensopimattomuustestin tulokset kirkkausmalleille eri pohjilla

	Neliösumma		Vapausaste		Keskineliösumma		F-testisuure	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Residuaali	9,606	20,175	23	21	0,418	0,961	-	-
Toistettavuus	1,135	2,655	6	7	0,189	0,379	-	-
Yhteensopimatt.	8,471	17,520	17	14	0,498	1,251	2,634	3,299

Taulukko 15 Yhteensopimattomuustestin tulokset sävymalleille eri pohjilla

	Neliösumma		Vapausaste		Keskineliösumma		F-testisuure	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Residuaali	0,721	1,071	23	23	0,031	0,047	-	-
Toistettavuus	0,030	0,105	6	7	0,005	0,015	-	-
Yhteensopimatt.	0,691	0,966	17	16	0,041	0,060	8,131	4,024

Yhteensopimattomuustestin F-arvojen perusteella kirkkausmalleissa ei esiinny merkitsevää yhteensopimattomuutta. Molemmissa sävymalleissa sen sijaan yhteensopimattomuutta esiintyy, erityisesti kuitenkin pohjamassalle A laaditussa mallissa. On kuitenkin huomattava, että tehdyissä toistokalsinoinneissa tuotteen sävyarvot vaihtelivat poikkeuksellisen vähän. Näin ollen näistä mittaustuloksista laskettu menetelmän toistettavuudesta aiheutuva virhe saattaa olla todellista pienempi, jolloin yhteensopimattomuuden osuus kokonaisvirheestä vastaavasti on suurempi eikä testin tulos vastaa täysin todellisuutta. Suurempi toistojen määrä olisi saattanut pienentää virhettä.

Tehdyt yhteensopimattomuustestit olivat myös siinä mielessä puutteellisia, että valmennuksia ei suoritettu uudestaan. Näin ollen testitulokset yleensä saattavat aliarvioida menetelmän sisäistä virhettä.

11 YHTEENVETO

Työssä tutkittiin titaanidioksidihydraattiin ennen kalsinointia lisättävien ns. valmennuskemikaalien vaikutusta titaanidioksidipigmentin ominaisuuksiin tilastollisten menetelmien avulla. Tutkimuksen tavoitteena oli verrata uudella Kemira Pigments Oy:ssä kehitetyllä menetelmällä valmistettuja titaanidioksidipigmenttejä perinteisellä sulfaattimenetelmällä valmistettuun sekä samalla löytää uusia valmennuskemikaaleja käytettäväksi pigmentin valmistuksessa molemmilla menetelmillä.

Useiden eri kemikaalien vaikutusta titaanidioksidipigmenttien kirkkauteen, sävyyn ja kalsinointilämpötilaan tutkittiin esikokeilla, joiden perusteella valittiin varsinaisissa koesarjoissa käytettävät muuttujat. Kalsinointikoesarjoja varten laadittiin koesuunnitelma, jonka mukaan tehtyjen mittausten perusteella laadittiin matemaattiset mallit eri muuttujien vaikutuksesta pigmenttiominaisuuksiin. Työssä laadittiin regressiomallit alumiinioksidi-, kaliumsulfaatti-, magnesiumoksidi-, zirkoniumoksidi- ja niobiumpitoisuuksien vaikutuksesta pigmentin kirkkauteen, sävyyn, kalsinointilämpötilaan, kidekokoon ja jauhautuvuutta kuvaaviin SFM-arvoihin sekä hiukkaskokoon. Mallituksessa käytettiin NLPLS-regressiota (*Non-Linear Partial Least Squares*) sekä mallien luotettavuuden arvioinnissa ristiinvalidointia ja yhteensopimattomuustestejä. Mallien tulkinta suoritettiin vastepintakuvaajien avulla.

Verrattaessa eri pohjamateriaaleja toisiinsa voitiin todeta, että uudella menetelmällä valmistetusta titaanidioksidihydraatista B valmennetuilla näytteillä rutiilipitoisuuden ollessa kohdallaan kidekoko oli yleisesti liian suurta pigmenttitarkoituksiin. Kidekokoa kasvattavan kaliumsulfaatin lisäysmäärät valmennuksessa olivat ilmeisesti liian suuret menetelmällä B valmistetulle pigmentille. Menetelmällä B valmistetun titaanidioksidin kalsinoinnissa kiteen kasvu tapahtuu näiden kokeiden perusteella herkemmin kuin tavallisen titaanidioksidin kalsinoinnissa, minkä vuoksi kaliumkemikaalilisäyksen pienikin vaihtelu saattaa aiheuttaa ongelmia tuotteen tasalaatuisuudessa.

Ristiinvalidoinnin ja yhteensopimattomuustestien perusteella kalsinointilämpötilalle laaditut mallit ovat erittäin hyvät. Myös kirkkaus- ja SFM-mallit ovat varsin luotettavat. Muita malleja voidaan pitää kohtalaisina. Yleisesti ottaen on huomattava, että mitään malleja ei pidä tulkita kirjaimellisesti, vaan etenkin koesarjoissa käytettyjen kemikaalipitoisuuksien äärialueilla lähinnä suuntaa antavina.

Yleisesti valmennuskemikaalit vaikuttivat eri pigmenttiominaisuuksiin molemmilla pohjamateriaaleilla lähes samalla tavoin. Erityisesti huomiota herätti se, että molemmilla pohjilla päästiin pienten hivenainepitoisuuksien ansiosta erittäin hyviin kirkkauslukemiin. Jauhautuvuusominaisuuksia ei voitu vertailla pelkästään hiukkaskokomittauksen perusteella, koska pohjien kidekoot olivat hyvin erilaiset. Hiukkas- ja kidekokojen erotuksia verrattaessa voitiin kuitenkin havaita, että menetelmällä B valmistetut näytteet jauhautuivat paremmin kuin menetelmällä A valmistetut näytteet.

Laadittujen regressiomallien perusteella tässä työssä tutkituista uusista valmennuskemikaaleista erityisesti magnesiumsulfaattilisäys vaikutti positiivisesti sekä pigmentin kirkkauteen ja sävyyn että myös kalsinointilämpötilaan. Myöskään zirkoniumsulfaattilisäys ei heikentänyt pigmenttiominaisuuksia, mutta sen vaikutus näytti riippuvan magnesiumsulfaattia enemmän valmennettavan titaanidioksidihydraatin laadusta sekä myös muista lisätyistä kemikaaleista. Magnesiumlisäyksen vaikutus titaanidioksidipigmentin kidekokoon sekä sen sisältämiin liukoisiin suoloihin vaatii kuitenkin lisäselvitystä. Mikäli kidekoko saadaan hallintaan, magnesiumsulfaatti saattaa olla vartenotettava valmennuskemikaali erityisesti valmistettaessa titaanidioksidipigmenttejä menetelmällä B. Myös enemmän niobiumia sisältävällä raaka-aineella saatetaan päästä parempiin pigmenttiominaisuuksiin.

12 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET

Laadittujen mallien perusteella tutkitut uudet valmennuskemikaalit, zirkonium- ja magnesiumsulfaatti, osoittautuvat varsin lupaaviksi. Erityisesti magnesiumlisäyksen vaikutus pigmentin kirkkauteen ja sävyyn tulisi varmistaa lisäkokeilla. Erittäin tärkeää olisi valmentaa kerralla niin suuri määrä titaanidioksidimassaa, että se voitaisiin jälkikäsitellä valmiiksi pigmentiksi. Tällöin nähtäisiin lopullisen tuotteen ominaisuudet sekä soveltuvuus eri käyttökohteisiin.

Magnesiumin käytön osalta on syytä tarkistaa magnesiumsulfaattilisäyksen vaikutus pigmenttilietteen viskositeettiin prosessin loppuvaiheissa. Mikäli se kaliumsulfaatin tapaan aiheuttaa lietteen reologian muuttumista, mutta vaikutus kirkkauteen ja sävyyn varmistuu tässä työssä laadittujen mallien veroiseksi, tulisi tutkia mahdollisuutta pestä se pois kalsinoidusta pigmentistä ennen jälkikäsitelyä. Koska tässä työssä käytettiin hyvin pieniä magnesiumpitoisuuksia (0,05-0,1 % MgO), olisi myös mielenkiintoista tutkia suurempien määrien vaikutus. Suuremmilla määrillä magnesiumin vaikutus saattaisi olla hyvinkin merkittävä. Toisaalta myös magnesiumlisäyksen vaikutus pigmentin kidekokoon olisi hyvä varmistaa eri pohjamateriaaleilla.

Koska aiemmin tutkittu uudella menetelmällä B valmistettu titaanidioksidihydraattipohja oli varsin erilainen kuin tässä työssä käytetty pohja, saattaa uudessa titaanidioksidin valmistusmenetelmässä olla vielä tuntemattomia tekijöitä, minkä vuoksi eri valmistuserissä tuotteiden laatu vaihtelee. Kokeet voisi sen vuoksi toistaa samalla menetelmällä valmistetulla massalla, jossa kidekoko yleisesti olisi lähempänä optimaalista. Jatkossa valmennusvaiheen tutkimisessa voitaisiin tutkia mahdollisuutta käyttää termodynaamista laskentaa hyödyksi kalsinointiprosessin ja eri kemikaalien vaikutuksen selvittämisessä.

13 KIRJALLISUUSLUETTELO

Barksdale, J., *Titanium, its occurrence, chemistry and technology*, The Ronald Press Company, New York 1949, ss. 239-269.

Björklund, E., *Jälkipestyn TiO₂-massan sulfaattipitoisuus ja sen määrittäminen*, Työselostus Vk-1980-152, Kemira Oy Vuorikemia, Pori 1980, 9 s.

Blakey, R.R. ja Hall, J.E., Titanium dioxide, teoksessa *Pigment Handbook, Vol. I, Properties and economics*, toim. Lewis, P., 2. ed., John Wiley & Sons, Inc., USA 1988, ss. 1-42.

Blechta, V. ja Lavicka, M., The influence of additives and calcination on the pigment properties of titanium dioxide: Part II. The influence of potassium and sodium salts, *J. Oil. Color. Chem. Ass.* **49** (1967a) 195-201.

Blechta, V., Lavicka, M. ja Blechta, Z., The influence of additives and calcination on the pigment properties of titanium dioxide: Part III. The influence of some rutilisation catalysts, *J. Oil. Col. Chem. Assoc.* **50** (1967b) 495-507.

Box, G.E.P. ja Draper, N.R., *Empirical model-building and response surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1987, ss. 304-313.

Box, G.E.P., Hunter, W.G. ja Hunter, J.S., *Statistics for experimenters*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1978, ss. 70-74, 510-537.

Cremer, M., Eigenschaften von Titandioxidpigmenten in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren, *Farbe + Lack* **98** (1992) 597-601.

Criado, J. ja Real, C., Mechanism of the inhibiting effect of phosphate on the anatase-rutile transformation induced by thermal and mechanical treatment of TiO₂, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **79** (1983) 2765-2771.

Czanderna, A.W., Rao, C.N.R. ja Honig, J.M., The anatase-rutile transition. I Kinetics of the transformation of pure anatase, *Trans. Faraday Soc.* **54** (1958) 1069-1073.

Daßler, A., Feltz, A., Jung, J., Ludwig, W. ja Kaisersberger, E., Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis, *J. Thermal Anal.* **33** (1988) 803-809.

Debnath, R. ja Chaudhuri, J., Inhibiting effect of AlPO₄ and SiO₂ on the anatase-rutile transformation reaction: an x-ray and laser Raman study, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 3348-3351.

Deming, S.N. ja Morgan, S.L., *Experimental design: a chemometric approach*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1987, ss. 135-149, 197-203.

Dumont, G. A. ja Bélanger, P. R., Steady-state study of a titanium dioxide rotary kiln, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17** (1978) 107-114.

Eppler, R. A., Effect of antimony oxide on the anatase-rutile transformation in titanium oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) C64-C66.

Evilampi, T., *FINNTITAN-pigmentit ja niiden valmistus Porissa*, Painorauma Oy, Rauma 1990, 54 s.

Gamboa, J. A. ja Pasquevich, D. M., Effect of chlorine atmosphere on the anatase-rutile transformation, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 2934-2938.

Garbassi, F., Mello Ceresa, E. M. ja Visca, M., Surface properties of TiO_2 modified with zinc ions, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 1680-1688.

Garbassi, F., Mello Ceresa, E., Occhiello, E., Pozzi, L., Visca, M. ja Lenti, D.M., Effect of high-temperature treatments on the surface properties of rutile and anatase pigmentary powders, *Langmuir* **3** (1987) 173-179.

Gesenhues, U., Oberflächenaufbau und photochemische Aktivität verschieden stark calcinierten Rutilpigmente, *Farbe + Lack* **100** (1994) 244-248.

Haario, H. ja Taavitsainen, V.-M., *Data Analysis Toolbox for use with MATLAB™, User's guide*, Control CAD Oy, Espoo 1991.

Haario, H. ja Taavitsainen, V.-M., Nonlinear data analysis. II Examples on new link functions and optimization aspects, *Chem. Intellig. Lab. Syst.* **23** (1994) 51-64.

Heald, E.F. ja Weiss, C.W., Kinetics and mechanism of the anatase/rutile transformation, as catalyzed by ferric oxide and reducing conditions, *Amer. Miner.* **57** (1972) 10-23.

Heine, H. ja Völz, H.G., Pigments, Inorganic, teoksessa *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. A20, 5. ed., toim. Elvers *et al.*, VCH Verlagsgesellschaft mbH., Weinheim 1992, ss. 245-271.

Hishita, S., Mutoh, I., Koumoto, K. ja Yanagida, H., Inhibition mechanism of the anatase-rutile transformation by rare earth oxides, *Ceram. Int.* **9** (1983) No 2, 61-67.

Holmberg, A. ja Pokkinen, M., Tilastollinen koesuunnittelu prosessien optimoinnissa, *Kemia-Kemi* **22** (1995) 234-237.

Huidanlahti, J., *TiO₂-pigmenttien valmistaminen Kemira Oy:n Vuorikemian tehtailla*, Sisäinen raportti, Kemira Oy Vuorikemia, Pori 1987, 185 s.

Iida, Y. ja Ozaki, S., Grain growth and phase transformation of titanium oxide during calcination, *J. Amer. Ceram. Soc.* **44** (1961) 120-127.

Jalava, J., *Rikki- ja hiilimäärytyksiä Leco-analysaattorilla kalsinoinnin poisto-, pigmentti- ja ilmeniittinäytteistä*, Työselostus Vk 1982-119, Kemira Oy Vuorikemia, Pori 1982, 4 s.

Jalava, J., *Anataasin tuotantoajon kehittäminen 9*, Muistio 92004-Vka-Mu, Kemira Pigments Oy, Pori 1992, 3 s.

Jalava, J., *Niobin vaikutus rutiilisaostukseen ja kalsinoidun tuotteen ominaisuuksiin*, Työselostus 95014-Vka-Te, Kemira Pigments Oy, Pori 1995, 13 s.

Juusela, M., *Rutiilikidemuotoisen titaanidioksidipigmentin kirkkaus ja siihen vaikuttavat tekijät*, Pro gradu -tutkielma, Turun yliopisto, Kemian laitos, Turku 1995, 91 s.

Kepert, D. L., *The early transition metals*, Academic Press Inc. (London) Ltd., Lontoo 1972, ss. 61-69.

Klein, C. ja Hurlbut, C. S. Jr., *Manual of Mineralogy*, John Wiley & Sons, Inc., Singapore 1985, ss. 296-298, 304-305.

Layman, P., Titanium dioxide makes fast turnaround, heads for supply crunch, *Chem. & Eng. News*, **73** (1995) No 1, 12-14.

Lewis, Sr., R.J., *Sax's dangerous properties of industrial materials*, Vol. I-III, 8. painos, Van Nostrand Reinhold, New York 1992.

Mackenzie, K.J.D. ja Melling, P.J., The calcination of titania. I Kinetics of crystallite growth in TiO₂ (anatase) powders, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **73** (1974a) 23-27.

Mackenzie, K.J.D. ja Melling, P.J., The calcination of titania. II Influence of atmosphere on crystal growth in anatase powders, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **73** (1974b) 179-183.

Mackenzie, K.J.D. ja Melling, P.J., The calcination of titania. IV The effect of additives on the anatase-rutile transformation, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **74** (1975a) 29-34.

Mackenzie, K.J.D. ja Melling, P.J., The calcination of titania. V Kinetics and mechanism of the anatase-rutile transformation in the presence of additives, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **74** (1975b) 77-84.

Mackenzie, K.J.D., The calcination of titania. VII Sintering of rutile, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **74** (1975c) 127-134.

Milton, J.S. ja Arnold, J.C., *Introduction to probability and statistics: principles and application for engineering and the computing sciences*, 2. painos, McGraw-Hill, Inc., Singapore 1990, ss. 373-376.

- Morterra, C. ja Cerrato, G., IR surface characterization of some TiO_2 -based pigments. 1. Preparation of pigmentary materials, *Chem. Mater.* **3** (1991) 132-142.
- Rao, C.N.R., Turner, A. ja Honig, J.M., Some observations concerning the effect of impurities on the anatase-rutile transition, *J. Phys. Chem. Solids* **11** (1959) 173-175.
- Ratajska, H. ja Dabrowski, W., X-ray diffractometric investigations of anatase-rutile titanium dioxide forms transformation in the presence of some additives, *Appl. Crystallogr.* **15** (1992) 262-264.
- Rechmann, H., Die Verteilung einiger Fremdstoffe in Titandioxidpigment und ihr Einfluß auf seine Eigenschaften, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71** (1967) 277-285.
- Rihlama, S., *Värioppi*, Rakennuskirja Oy, Hanko 1985, 138 s.
- Sastry, R. L. N., Effect of some impurities on the anatase-rutile transformation, *Indian J. Chem.* **3** (1965) 414-415.
- Shannon, R.D., *The kinetics and mechanism of the anatase-rutile transformation*, Väitöskirja, University of California, Berkeley 1964, 92 s.
- Shannon, R. D. ja Pask, J. A., Kinetics of the anatase-rutile transformation, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 391-398.
- Sullivan, W.F. ja Cole, S.S., Thermal chemistry of colloidal titanium dioxide, *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (1959) 127-133.
- Sullivan, W. F. ja Coleman, J. R., Effect of sulphur trioxide on the anatase-rutile transformation, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 645-661.
- Suzuki, A. ja Kotera, Y., The kinetics of the transition of titanium dioxide, *Bull. Chem Soc. Japan* **35** (1962) 1353-1357.
- Suzuki, A. ja Tukuda, R., Kinetics of the transition of titanium dioxide prepared by sulfate process and chloride process, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** (1969) 1853-1857.
- Taavitsainen, V.-M. ja Korhonen, P., Nonlinear data analysis with latent variables, *Chem. Intellig. Lab. Syst.* **14** (1992) 185-194.
- Yoganarasimhan, S. R., Anatase-rutile transformation: Effect of chloride ion on the transformation of anatase prepared by hydrolysis of titanium tetrachloride, *Indian J. Chem.* **1** (1963) 358-360.

Yoganarasimhan, S.R. ja Rao, C.N.R., Mechanism of crystal structure transformations. III Factors affecting the anatase-rutile transformation, *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962) 1579-1589.

Weast, R.C. (toim.), *CRC Handbook of chemistry and physics*, 68. painos, CRC Press, Inc., Florida, USA, 1988, s. F-159.

Weisberg, S., *Applied linear regression*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1985, ss. 164-168.

Woditsch, P. ja Westerhaus, A., Pigments, Inorganic, teoksessa *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. A20, 5. ed., toim. Elvers *et al.*, VCH Verlagsgesellschaft mbH., Weinheim 1992, ss. 271-290.

Wulder, L., *Verbetering van de optische eigenschappen van calciner discharge m.b.v. ZrO_2* , Technical Request Dev. No 83-16, Sisäinen raportti, TDF Tiofine B.V. 1984.

Wulder, L., *De invloed van diverse chemicalieën op de kleur van de calciner discharge*, Technical Request Dev. No 84-8, Sisäinen raportti, TDF Tiofine B.V. 1985a.

Wulder, L., *R40 calcineren met ZrO_2* , Technical Request Dev. No 83-18, Sisäinen raportti, TDF Tiofine B.V. 1985b.

Wulder, L., *Calcineren met lithium*, Technical Request Dev. No 89-9, Sisäinen raportti, TDF Tiofine B.V. 1989a.

Wulder, L., *Voorbereidend onderzoek voor het plantexperiment "calcineren met lithium"*, Technical Request Dev. No 89-15, Sisäinen raportti, TDF Tiofine B.V. 1989b.

FAASIMUUNNOSTEN NOPEUSLAKEJA KIIINTEÄSSÄ OLOMUODOSSA
SEKÄ NIIDEN AVULLA MÄÄRITETTYJÄ AKTIVAATIOENERGIOITA
ANATAASI-RUTIILIMUUNNOKSELLE

A Sulfaattimenetelmällä valmistettu anataasi, B Kaupallinen anataasi

Kineettinen laki	Malli	E_a	E_a
		(kJ/mol) A	(kJ/mol) B
$\ln \alpha = k_1 t + c$	Ensimmäinen kertaluku	287 ^a	458 ^b
$(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k_2 t + c$	Kutistuva pallomainen raja- pinta	468 ^a	396 ^b
$\ln(1 - \alpha) = k_3 t + c$	Satunnainen ydintyminen ja nopea kasvu	650 ^a	423 ^b
$[\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{3}} = k_4 t + c$	Päällekkäisten ydinten ydin- tyminen ja kasvu	254 ^a	452 ^b
$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln t + \ln b$	Avramin yhtälö	440 ^c	519 ^d

^a Mackenzie, 1975b

^b Shannon ja Pask, 1965

^c Suzuki ja Tukuda, 1969

^d Hishita *et al.*, 1983

ESIKOKEISSA KÄYTETYT LIUOKSET

66,7 g K_2SO_4 /l	K_2SO_4 (Merck, p.a.) liuotettuna ionivaihdettuun veteen
20 g Al_2O_3 /l	130,72 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (Merck, extra pure) liuotettuna rikkihappoon ja laimennettuna 1 l:aan ionivaihdetulla vedellä
250 g Sb_2O_3 /l	$SbCl_3$ -liuosta Kemira Pigments Oy:n Porin tehtaalta
143 g Nb/l	$NbCl_5$ (Merck, lab.laatu) liuotettuna väkevään rikkihappoon: niobiumpitoisuus määritetty Kemira Pigments Oy:n analyttisessä laboratoriossa
30 g MgO/l	91,75 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck, p.a.) liuotettuna ionivaihdettuun veteen ja laimennettuna 500 ml:aan
30 g SnO_2 /l	34,9 g $SnCl_4 \cdot 4H_2O$ (Baker analyzed) liuotettuna ionivaihdettuun veteen ja laimennettuna 500 ml:aan
30 g La_2O_3 /l	15,0 g La_2O_3 (Koch-Light Laboratories, 99,9 %) liuotettuna 30 ml:aan väk. HCl:a ja laimennettuna ionivaihdetulla vedellä 500 ml:aan
241,8 g ZrO_2 /l	Zirkoniumortosulfaattiliuos ($Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) Kemira Pigments Oy:n Porin tehtaalta: 179 g Zr/l
15 g MoO_3 /l	64,3950 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 5H_2O$ (Merck, p.a.) liuotettuna ionivaihdettuun veteen ja laimennettuna 500 ml:aan
30 g Li_2O /l	37,09 g Li_2CO_3 (Baker Analyzed) liuotettuna noin 100 ml:aan HCl:a (väk.) ja laimennettuna ionivaihdetulla vedellä 500 ml:aan
20 g Bi_2O_3 /l	10,0 g Bi_2O_3 :a (Fluka no 95381) liuotettuna 30 ml:aan HCl:a (väk.) ja laimennettuna ionivaihdetulla vedellä 500 ml:aan
60 g SiO_2 /l	Vesilasi Kemira Pigments Oy:n Porin tehtaalta (19.4.1995): vesilasilla valmennettu massa pestiin natriumionien poistamiseksi ionivaihdetulla vedellä, minkä jälkeen lisättiin muut valmennuskemikaalit.
40 g P_2O_5 /l	64,8 g $(NH_4)H_2PO_4$ (p.a.) liuotettuna ionivaihdettuun veteen ja laimennettuna litraksi

ESIKOKEET

Valmennuskokeet uusilla kemikaaleilla

Perusvalmennukseen (K, Al) lisättiin eri kemikaaleja, kalsinoitiin lämpötilassa 870 °C ja seurattiin kemikaalilisäyksen vaikutusta rutiilipitoisuuteen. Kiinnostavat näytteet kalsinoitiin lisäksi rutiilipitoisuuteen 98,5-99,3 %, jolloin kirkkauksia voidaan verrata. Taulukossa vakiorutiilipitoisuuteen kalsinoitujen näytteiden mittaystulokset on lihavoitu.

Pohjan pitoisuudet:	K2SO4	0.00%	Nb	110 ppm	MgO	< 0,0017 %
	Al2O3	0.00%	SiO2	0.00%	ZrO2	0.005%
	Sb2O3	0.00%	P2O5	0.12%	Li2O	< 0,002 %

Perusvalmennus: K2SO4 0,36 %, Al2O3 0,19 %, Sb2O3 0 ppm

Koe		Analysoitu					Sävy 100 * Ci	K2SO4 %	Al2O3 %	P2O5 %	Sb2O3 %	Nb ppm
		Lisäys %	pitoisuus %	Lämpötila °C	Rutiili-%	Kirkkaus						
E01	Perus 1	0	-	885	98.8	10.5	2.3	-	-	-	-	-
	- "-	- "-	- "-	875	97.8	12.1	1.8	-	-	-	-	-
	- "-	- "-	- "-	870	96.7	11.5	2.0	0.36	0.20	0.15	0	130
E02	Perus 2	0	-	870	96.5	11.5	2.1	0.37	0.20	0.15	0	120
E03	Sb2O3	0.085	-	870	97.0	10.9	2.6	0.35	0.20	0.16	0.078	130
E04	Nb	0.12	-	870	95.7	10.2	2.1	0.34	0.20	0.15	0	1250
E05	Sb2O3, Nb	0,085, 0,12	-	870	96.0	10.0	2.2	0.35	0.22	0.13	0.075	1150
E06	E01 toisto	-	-	885	98.3	11.2	2.6	0.35	0.20	0.15	0	70
E11	MgO	0.02	0.018	870	97.1	11.4	2.2	0.36	0.20	0.15	0	120
				885	99.2	11.1	2.4	-	-	-	-	-
E12	MgO	0.10	0.111	870	99.0	11.1	2.2	0.36	0.20	0.15	0	120
E13	MgO	0.10	0.101	870	99.3	11.6	2.4	0.34	0.19	0.15	0.077	120
E21	SnO2	0.02	-	870	97.0	12.3	2.3	0.35	0.20	0.15	0	120
E22	SnO2	0.10	-	870	96.7	11.7	2.5	0.36	0.20	0.15	0	130
E31	La2O3	0.02	-	870	94.4	11.3	2.0	0.36	0.19	0.15	0	120
E32	La2O3	0.10	-	870	85.5	10.2	1.7	0.36	0.19	0.15	0	140
E41	ZrO2	0.05	0.054	870	95.9	11.2	2.3	0.36	0.19	0.16	0	130
				895	99.2	11.3	2.6	-	-	-	-	-
				904	99.6	12.1	2.2	-	-	-	-	-
				910	99.8	13.0	2.0	-	-	-	-	-
				925	100.0	10.9	2.6	-	-	-	-	-
E42	ZrO2	0.16	0.161	870	94.8	11.1	2.2	0.36	0.19	0.15	0	120
				900	99.3	10.8	2.6	-	-	-	-	-
E61	MoO3	0.02	-	870	96.1	13.8	5.1	0.35	0.44	0.15	0	130
E62	MoO3	0.10	-	870	98.1	19.5	14.0	0.35	0.19	0.16	0	130
E71	Li2O	0.02	0.019	870	99.4	11.1	2.4	0.34	0.20	0.15	0	120
E72	Li2O	0.10	0.095	870	100.0	11.3	2.2	0.35	0.20	0.15	0	120
E73	Li2O	0.02	0.019	870	99.2	10.7	2.2	0.35	0.20	0.14	0.077	120
E81	Bi2O3	0.02	< 0,05	870	95.8	11.1	2.5	0.35	0.22	0.15	0	130
E82	Bi2O3	0.10	0.09	870	95.6	10.6	2.2	0.35	0.20	0.15	0	120
E111	SiO2	0.10	0.10	870	< 91,1	10.1	1.8	0.35	0.19	0.14	0	110
				925	96.7	10.6	2.3	-	-	-	-	-
				935	97.9	10.6	2.3	-	-	-	-	-
				940	98.4	10.9	2.2	-	-	-	-	-
E112	SiO2	0.30	0.41	870	< 91,1	8.1	1.5	0.36	0.20	0.14	0	120
				935	< 91,1	9.6	2.0	-	-	-	-	-
E121	P2O5	0.25	0.24	870	< 91,1	10.4	2.4	0.35	0.19	0.24	0	120
				910	97.1	11.9	2.7	-	-	-	-	-
				920	97.8	12.0	2.8	-	-	-	-	-

Pohjamaassasta A valmennettujen pigmenttinäytteiden mittaustulokset, sivu 1

KOE	R- %	lämpötila C	Nb %	Al2O3 %	K2SO4 %	MgO %	ZrO2 %	P2O5 %	SO4 %	Fe ppm	1/0	kirkkaus	sävy	VVEM 1 min	VVEM 4 min	ASEM 1 min	ASEM 4min	HK 1 min	HK haj. 1 min	HK 4 min	HK haj. 4 min	SFM 1 1 min	SFM 1 4 min	SFM 2 1 min	SFM 2 4 min	SFM 3 1 min	SFM 3 4 min	KK nm	KK haj. nm
1	<91.1	890	0.137	0.494	0.200	0	0.010	0.137	-1	14	0	9.5	1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	98.0	930	0.137	0.494	0.200	0	0.010	0.137	-1	14	0	10.0	2.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	98.6	940	0.137	0.494	0.200	0	0.010	0.137	-1	14	0	10.5	1.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
1	98.8	945	0.137	0.494	0.200	0	0.010	0.137	0.03	14	1	10.3	1.8	21.23	23.81	-2.7	-7.6	440	b	332	117	92	127	92	103	91	114	207	61
2	99.5	1000	0.135	0.000	0.673	0	0.011	0.139	-1	11	0	18.3	0.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	98.8	1000	0.135	0.000	0.673	0	0.011	0.139	0.25	11	1	17.5	0.4	25.00	25.19	-8.2	-11	322	115	275	85	182	197	94	112	119	157	212	68
3	99.5	890	0.314	0.014	0.197	0	0.011	0.145	-1	10	0	7.2	2.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
3	99.3	895	0.314	0.014	0.197	0	0.011	0.145	0.04	10	1	7.0	2.2	22.79	24.37	-6.4	-12.8	348	115	266	79	126	164	104	137	117	186	192	54
4	<91.1	1040	0.322	0.507	0.446	0	0.011	0.143	-1	14	0	7.7	1.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
4	93.3	1060	0.322	0.507	0.446	0	0.011	0.143	-1	14	0	8.1	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
4	97.1	1080	0.322	0.507	0.446	0	0.011	0.143	-1	14	0	9.1	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
4	99.0	1090	0.322	0.507	0.446	0	0.011	0.143	0.1	14	1	9.2	1.6	21.15	23.33	-2.0	-4.7	458	170	356	115	88	116	79	87	81	92	295	137
5	100	885	0.136	0.000	0.191	0.10	0.009	0.137	-1	18	0	6.2	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
5	99.7	870	0.136	0.000	0.191	0.10	0.009	0.137	-1	18	0	5.7	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
5	97.8	860	0.136	0.000	0.191	0.10	0.009	0.137	-1	18	0	5.2	1.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
5	99.1	865	0.136	0.000	0.191	0.10	0.009	0.137	0.14	18	1	5.4	1.2	22.60	24.11	-5.9	-12.2	375	130	279	95	124	173	101	137	112	181	181	48
6	97.0	990	0.135	0.499	0.672	0.09	0.009	0.145	-1	13	0	8.7	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
6	99.1	1005	0.135	0.499	0.672	0.09	0.009	0.145	0.35	13	1	8.6	1.5	23.40	24.67	-5.0	-8.6	392	140	312	101	125	160	85	96	92	119	234	88
7	99.2	910	0.320	0.495	0.190	0.10	0.011	0.136	0.1	16	1	9.5	1.8	21.34	24.20	-3.1	-8.1	432	b	333	120	91	139	89	102	90	116	203	59
8	99.8	990	0.320	0.000	0.650	0.10	0.011	0.133	-1	14	0	7.9	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
8	99.5	975	0.320	0.000	0.650	0.10	0.011	0.133	-1	14	0	7.3	1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
8	98.9	969	0.320	0.000	0.650	0.10	0.011	0.133	0.34	14	1	7.4	1.1	24.68	25.12	-8.1	-11.3	338	113	292	93	174	195	90	107	111	148	204	66
9	99.4	890	0.134	0.000	0.194	0.00	0.293	0.132	-1	10	0	6.7	2.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
9	99.2	895	0.134	0.000	0.194	0.00	0.293	0.132	0.05	10	1	6.3	2.3	23.28	24.81	-7.2	-13.1	348	117	272	85	135	176	104	140	117	195	182	52
10	99.2	1090	0.136	0.507	0.596	0	0.293	0.140	0.2	15	1	8.8	1.4	22.93	24.16	-3.1	-5.8	447	165	352	115	102	126	82	87	80	93	262	96
11	98.7	935	0.321	0.508	0.189	0	0.300	0.144	-1	23	0	8.8	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
11	98.9	939	0.321	0.508	0.189	0	0.300	0.144	0.03	23	1	8.8	1.4	22.02	23.12	-4.6	-9.8	407	b	313	107	104	145	91	104	94	125	191	59
12	100.0	1040	0.318	0.000	0.615	0	0.297	0.138	-1	13	0	17.4	0.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
12	94.6	1000	0.318	0.000	0.615	0	0.297	0.138	-1	13	0	12.3	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
12	98.9	1020	0.318	0.000	0.615	0	0.297	0.138	0.19	13	1	15.7	1.0	24.47	25.21	-8.2	-11.6	316	85	269	64	175	197	95	114	118	168	202	58
13	99.5	925	0.136	0.463	0.207	0.10	0.295	0.143	-1	13	0	9.5	1.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
13	99.3	920	0.136	0.463	0.207	0.10	0.295	0.143	0.1	13	1	9.5	1.7	23.00	24.64	-4.6	-8.9	394	145	306	84	118	148	87	98	88	116	197	58
14	96.6	925	0.136	0.000	0.632	0.10	0.295	0.136	-1	9	0	7.4	1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
14	97.6	935	0.136	0.000	0.632	0.10	0.295	0.136	-1	9	0	7.3	1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
14	99.2	947	0.136	0.000	0.632	0.10	0.295	0.136	0.35	9	1	7.1	1.1	25.00	25.22	-8.4	-11.0	324	78	281	65	183	201	88	105	108	145	203	66
15	99.5	885	0.326	0.000	0.193	0.10	0.299	0.140	-1	9	0	5.4	1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
15	99.1	881	0.326	0.000	0.193	0.10	0.299	0.140	0.16	9	1	5.3	1.4	23.43	24.48	-9.3	-14.2	313	94	252	68	155	193	112	158	134	236	187	49
16	94.2	965	0.319	0.487	0.649	0.10	0.293	0.144	-1	17	0	8.1	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
16	98.6	990	0.319	0.487	0.649	0.10	0.293	0.144	-1	17	0	8.4	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
16	98.9	995	0.319	0.487	0.649	0.10	0.293	0.144	0.35	17	1	8.5	1.3	23.93	24.92	-6.0	-9.7	383	140	303	94	140	170	87	99	94	122	221	68

Pohjamaassasta A valmennettujen pigmenttinäytteiden mittaustulokset, sivu 2

KOE	Rt-%	lämpötila C	Nb %	Al2O3 %	K2SO4 %	MgO %	ZrO2 %	SO4 %	Fe ppm	1/0	kurkkaus	sävy	VVEM 1 min	VVEM 4 min	ASEM 1 min	ASEM 4 min	HK 1 min	HK haj. 1 min	HK 4 min	HK haj. 4 min	SFM 1 1 min	SFM 1 4 min	SFM 2 1 min	SFM 2 4 min	SFM 3 1 min	SFM 3 4 min	KK nm	KK haj. nm
17	93.9	885	0.229	0.000	0.424	0.05	0.154	-1	11	0	6.2	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
17	94.6	895	0.229	0.000	0.424	0.05	0.154	-1	11	0	6.9	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
17	98.6	920	0.229	0.000	0.424	0.05	0.154	-1	11	0	7.2	1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
17	99.1	926	0.229	0.000	0.424	0.05	0.154	-1	11	1	7.7	1.3	24.81	25.33	-12.0	-15.5	287	77	250	65	198	217	103	135	144	223	188	50
18	<91.1	960	0.230	0.513	0.437	0.05	0.154	-1	17	0	8.6	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
18	95.9	990	0.230	0.513	0.437	0.05	0.154	-1	17	0	8.8	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
18	98.7	1010	0.230	0.513	0.437	0.05	0.154	-1	17	0	9.0	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
18	98.0	1014	0.230	0.513	0.437	0.05	0.154	-1	17	0	9.5	1.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
18	99.2	1014	0.230	0.513	0.437	0.05	0.154	0.14	17	1	9.6	1.3	22.64	24.87	-4.5	-8.3	404	140	320	110	112	149	86	96	91	113	216	63
19	98.5	900	0.231	0.285	0.191	0.05	0.151	-1	18	0	7.6	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
19	98.8	900	0.231	0.285	0.191	0.05	0.151	0.09	18	1	7.9	1.4	22.56	24.22	-5.5	-11.3	379	140	286	97	120	157	91	114	100	151	195	60
20	98.7	935	0.233	0.240	0.639	0.05	0.153	0.145	14	0	7.9	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
20	98.8	941	0.233	0.240	0.639	0.05	0.153	0.145	14	1	8.5	1.3	25.20	25.70	-9.4	-12.3	333	110	279	90	188	199	93	109	118	161	203	65
21	99.6	920	0.137	0.239	0.417	0.05	0.153	-1	16	0	8.9	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
21	98.9	910	0.137	0.239	0.417	0.05	0.153	0.22	16	1	8.9	1.3	25.14	25.63	-9.7	-13.8	321	110	264	77	176	202	91	115	114	172	201	59
22	99.1	940	0.319	0.244	0.416	0.05	0.153	-1	15	0	7.7	1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
22	99.3	940	0.319	0.244	0.416	0.05	0.153	0.17	15	1	7.3	1.2	24.93	25.66	-9.0	-13.1	329	113	277	88	172	205	91	110	112	165	186	53
23	99.0	960	0.231	0.255	0.440	0	0.153	0.132	13	0	7.9	1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
23	98.8	960	0.231	0.255	0.440	0	0.153	0.132	13	1	8.3	1.2	24.75	25.75	-9.5	-13.1	310	79	263	61	179	205	95	114	119	166	204	55
24	99.2	910	0.229	0.236	0.406	0.10	0.151	0.131	19	1	7.9	1.4	25.02	25.52	-10.2	-13.9	312	90	264	80	180	204	92	116	117	170	194	57
25	97.9	935	0.230	0.269	0.450	0.05	0.011	0.139	15	0	8.1	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
25	98.2	945	0.230	0.269	0.450	0.05	0.011	0.139	15	0	8.5	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
25	98.8	955	0.230	0.269	0.450	0.05	0.011	0.139	15	1	8.5	1.3	24.33	25.46	-7.4	-11.4	343	94	279	n	156	186	86	101	104	139	207	61
26	99.4	940	0.227	0.255	0.424	0.05	0.293	0.138	14	0	8.1	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
26	99.2	935	0.227	0.255	0.424	0.05	0.293	0.138	14	1	7.9	1.1	24.87	26.02	-9.6	-13.2	319	102	268	83	174	202	91	112	114	165	199	56
27	98.5	950	0.232	0.242	0.425	0.05	0.151	0.139	24	0	8.3	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
27	99.5	955	0.232	0.242	0.425	0.05	0.151	0.139	24	0	8.1	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
27	99.3	953	0.232	0.242	0.425	0.05	0.151	0.139	24	1	8.1	1.3	24.87	25.65	-8.1	-11.9	341	98	276	80	161	193	88	105	103	142	211	55
28	99.4	970.0	0.229	0.261	0.657	0	0.150	0.141	18	0	8.8	1.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
28	99.1	970	0.229	0.261	0.657	0	0.150	0.141	18	1	7.7	1.2	25.25	25.72	-9.5	-12.1	320	93	270	n	185	201	95	114	124	169	191	-1

-1 = mittausta ei ole suoritettu

1 = vakuumilämpötilan kokeilu näyte mittaustuloksia käytetty mallituksessa

0 = mittaustuloksia ei ole käytetty mallituksessa

h = hiukkaskokojakauma > 150 nm

n = hiukkaskokojakauma < 60 nm

Pohjmassasta B valmistettujen pigmentinäytteiden mittaukselliset, sivu 1

KOE	R-%	lämpötila C	Nb %	Al2O3 %	K2SO4 %	MgO %	ZrO2 %	P2O5 %	SO4 %	Fe ppm	1/0	kirkkaus sävy	VVEM 1 min	VVEM 4 min	ASEM 1 min	ASEM 4min	HK 1 min	HK haj. 1 min	HK 4 min	HK haj. 4 min	SFM 1 1 min	SFM 1 4 min	SFM 2 1 min	SFM 2 4 min	SFM 3 1 min	SFM 3 4 min	KK mm	KK haj. mm	
1	97.6	950	0.011	0.497	0.196	0	0.004	0.139	-1	31	0	10.1	2.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
1	98.1	960	0.011	0.497	0.196	0	0.004	0.139	-1	31	0	8.4	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
1	98.5	968	0.011	0.497	0.196	0	0.004	0.139	-1	31	0	9.3	1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
1	99.0	975	0.011	0.497	0.196	0	0.004	0.139	0.02	31	1	10.0	2.3	22.61	24.63	-3.3	-6.3	372	133	323	110	112	142	81	86	88	100	243	80
2	99.8	1040	0.012	0.000	0.612	0	0.004	0.143	-1	30	0	18.2	2.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
2	99.8	1030	0.012	0.000	0.612	0	0.004	0.143	-1	30	0	17.8	2.0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
2	99.8	1025	0.012	0.000	0.612	0	0.004	0.143	-1	30	0	18.3	1.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
2	99.7	1020	0.012	0.000	0.612	0	0.004	0.143	-1	30	0	15.9	2.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
2	99.2	1008	0.012	0.000	0.612	0	0.004	0.143	0.24	30	1	14.7	2.0	24.27	24.31	-4.2	-6.1	339	105	306	95	143	152	85	89	94	106	241	97
3	98.5	900	0.214	0.000	0.200	0	0.004	0.136	-1	28	0	6.5	2.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
3	99.3	900	0.214	0.000	0.200	0	0.004	0.136	0.05	28	1	6.7	2.3	23.80	24.99	-10.0	-14.1	312	110	256	67	172	198	109	135	145	208	188	60
4	< 91.1	1020	0.220	0.501	0.622	0	0.004	0.146	-1	32	0	9.0	1.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
4	98.9	1050	0.220	0.501	0.622	0	0.004	0.146	0.26	32	1	9.6	2.2	24.31	25.06	-4.6	-6.6	363	110	312	90	133	145	82	87	90	102	243	91
5	92.9	880	0.011	0.000	0.193	0.11	0.004	0.140	-1	35	0	5.9	0.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
5	100	910	0.011	0.000	0.193	0.11	0.004	0.140	-1	35	0	7.1	1.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
5	99.6	895	0.011	0.000	0.193	0.11	0.004	0.140	-1	35	0	6.4	1.0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
5	99.5	890	0.011	0.000	0.193	0.11	0.004	0.140	-1	35	0	6.1	1.0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
5	97.7	882	0.011	0.000	0.193	0.11	0.004	0.140	-1	35	0	5.6	1.0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
5	99.2	887	0.011	0.000	0.193	0.11	0.004	0.140	0.20	35	1	6.1	1.0	24.21	25.18	-10.2	-13.5	298	94	261	75	175	201	103	123	137	187	228	70
6	99.8	1030	0.011	0.440	0.604	0.10	0.004	0.140	-1	35	0	9.2	1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
6	99.8	1010	0.011	0.440	0.604	0.10	0.004	0.140	-1	35	0	8.5	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
6	97.8	990	0.011	0.440	0.604	0.10	0.004	0.140	-1	35	0	8.5	1.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
6	99.6	1001	0.011	0.440	0.604	0.10	0.004	0.140	-1	35	0	8.5	1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
6	99.0	995	0.011	0.440	0.604	0.10	0.004	0.140	0.38	35	1	8.5	1.8	23.05	24.19	-3.2	-5.3	417	150	336	117	119	138	78	87	86	100	284	109
7	100	965	0.220	0.478	0.202	0.12	0.004	0.138	-1	36	0	8.9	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
7	99.6	935	0.220	0.478	0.202	0.12	0.004	0.138	-1	36	0	8.8	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
7	99.2	920	0.220	0.478	0.202	0.12	0.004	0.138	0.14	36	1	7.9	1.6	23.92	25.11	-6.0	-8.6	327	100	281	65	146	166	86	93	97	117	224	74
8	99.5	995	0.208	0.000	0.714	0.11	0.005	0.126	-1	36	0	7.1	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
8	98.8	995	0.208	0.000	0.714	0.11	0.005	0.126	0.42	36	1	7.7	2.0	23.44	24.25	-1.9	-3.8	416	150	358	123	117	132	77	81	80	90	299	128
9	99.9	930	0.010	0.000	0.197	0.00	0.292	0.145	-1	36	0	9.4	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
9	99.8	920	0.010	0.000	0.197	0.00	0.292	0.145	-1	36	0	7.8	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
9	99.0	900	0.010	0.000	0.197	0.00	0.292	0.145	0.09	36	1	6.5	1.8	24.43	25.09	-11.3	-14.8	286	65	253	63	188	206	115	142	157	228	195	68
10	< 91.1	1030	0.011	0.497	0.580	0	0.294	0.147	-1	34	0	7.5	1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
10	96.7	1055	0.011	0.497	0.580	0	0.294	0.147	-1	34	0	8.1	2.0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
10	99.4	1075	0.011	0.497	0.580	0	0.294	0.147	-1	34	0	8.3	2.0	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
10	99.2	1070	0.011	0.497	0.580	0	0.294	0.147	0.24	34	1	8.6	2.0	22.55	23.61	-1.3	-3.1	462	175	389	140	97	115	75	78	78	85	303	127
11	99.6	970	0.214	0.483	0.196	0	0.290	0.136	-1	35	0	7.7	1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
11	99.2	960	0.214	0.483	0.196	0	0.290	0.136	0.04	35	1	7.5	1.3	23.62	25.45	-6.1	-9.4	323	99	289	85	139	164	86	96	95	121	223	74
12	< 91.1	980	0.209	0.000	0.583	0	0.284	0.146	-1	39	0	10.8	1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
12	92.5	1020	0.209	0.000	0.583	0	0.284	0.146	-1	39	0	14.2	2.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
12	99.2	1050	0.209	0.000	0.583	0	0.284	0.146	0.21	39	1	18.5	2.4	24.26	24.73	-4.4	-6.4	351	123	302	100	149	163	85	94	97	113	266	109
13	97.2	930	0.011	0.472	0.222	0.11	0.292	0.133	-1	36	0	7.7	1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
13	99.7	947	0.011	0.472	0.222	0.11	0.292	0.133	-1	36	0	8.5	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
13	99.2	940	0.011	0.472	0.222	0.11	0.292	0.133	0.13	36	1	8.1	1.6	23.75	25.13	-5.3	-8.2	374	137	319	106	138	162	84	92	96	114	239	82

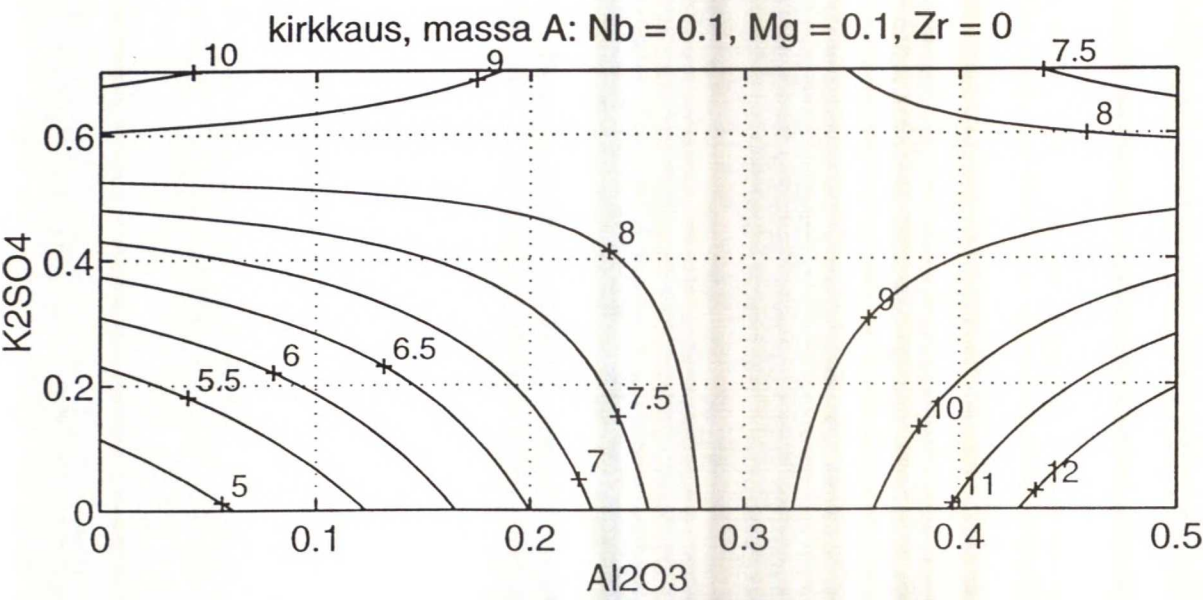
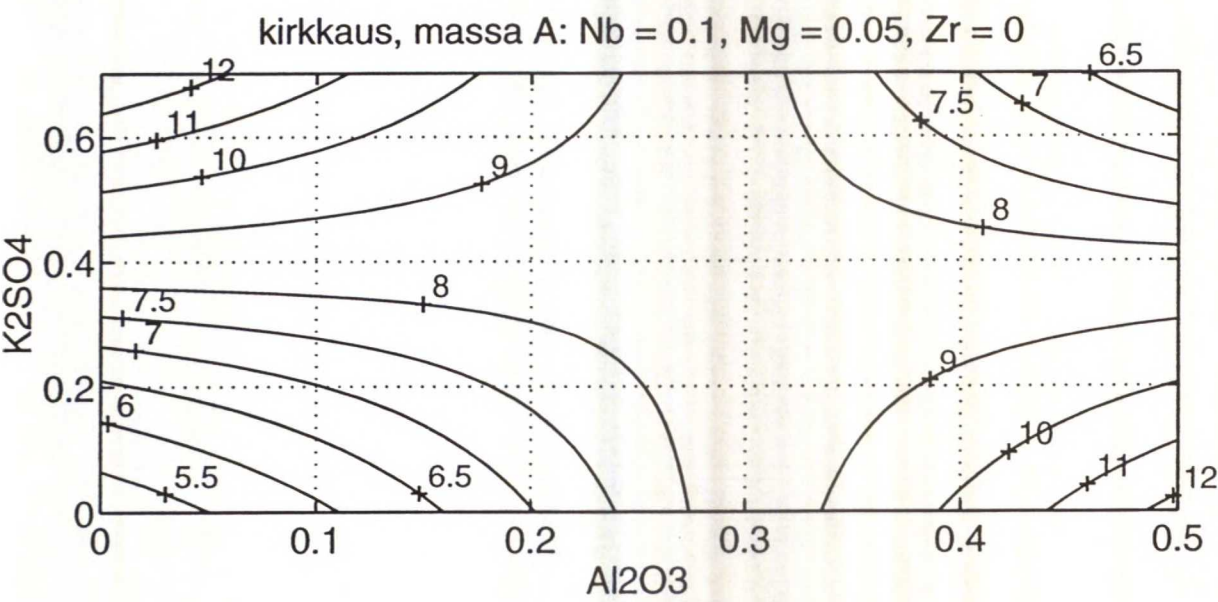
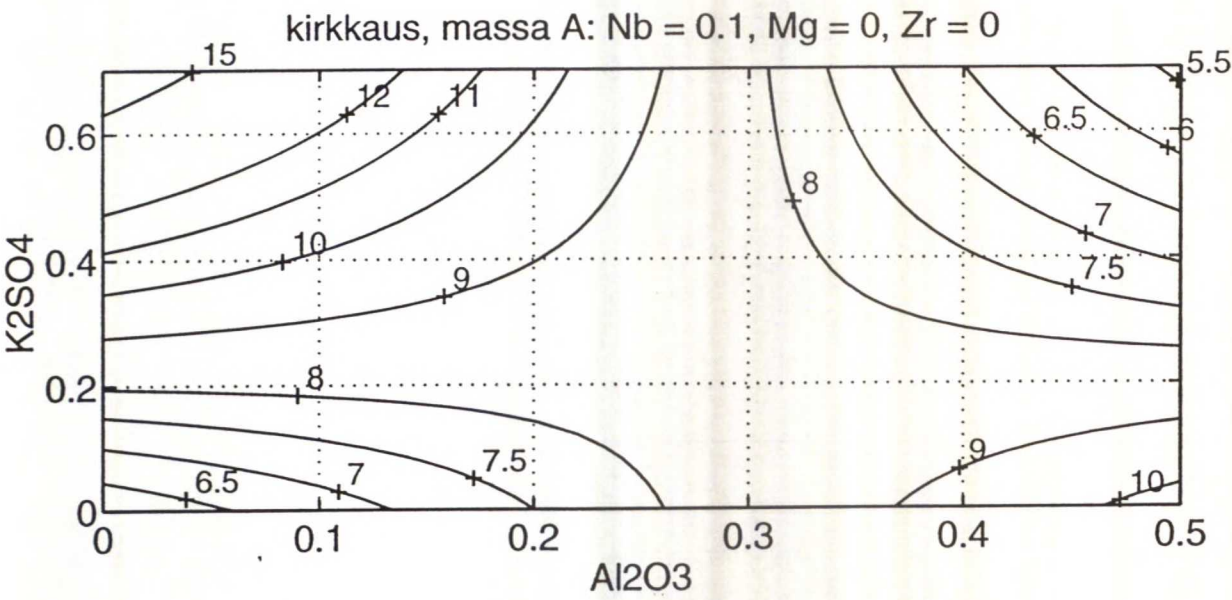
Pohjamaassa B valmennettujen pigmentinäytteiden mittaustulokset, sivu 2

KOE	Rr-%	lämpötila C	Nb %	Al ₂ O ₃ %	K ₂ SO ₄ %	MgO %	ZrO ₂ %	P ₂ O ₅ %	SO ₄ %	Fe ppm	sävy	VVEM 1 min	VVEM 4 min	ASEM 1 min	ASEM 4 min	HK 1 min	HK 4 min	HK hal. 1 min	HK hal. 4 min	SFM 1 1 min	SFM 1 4 min	SFM 2 1 min	SFM 2 4 min	SFM 3 1 min	SFM 3 4 min	KK nm	KK hal. nm
14	99.7	1000	0.011	0.003	0.604	0.10	0.293	0.133	-1	35	0	8.5	1.8	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
14	99.8	990	0.011	0.003	0.604	0.10	0.293	0.133	-1	35	0	8.4	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
14	99.8	970	0.011	0.003	0.604	0.10	0.293	0.133	-1	35	0	7.8	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
14	99.4	940	0.011	0.003	0.604	0.10	0.293	0.133	-1	35	0	7.8	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
14	99.6	947	0.011	0.003	0.604	0.10	0.293	0.133	-1	35	0	8.0	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
14	99.3	943	0.011	0.003	0.604	0.10	0.293	0.133	0.40	35	1	7.6	1.5	24.80	25.24	-4.2	-5.7	403	143	139	155	77	83	86	96	277	103
15	99.4	900	0.209	0.000	0.193	0.10	0.288	0.137	-1	-1	0	4.6	1.1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
15	99.2	895	0.209	0.000	0.193	0.10	0.288	0.137	0.15	-1	1	4.4	1.1	22.64	23.37	-11.2	-15.2	300	97	189	212	112	140	155	226	195	60
16	99.9	1030	0.215	0.466	0.613	0.10	0.301	0.145	-1	34	0	7.8	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
16	99.0	990	0.215	0.466	0.613	0.10	0.301	0.145	0.38	34	1	7.4	1.4	23.56	24.82	-4.0	-6.1	389	140	133	152	79	86	89	104	246	97
17	96.2	930	0.110	0.000	0.445	0.07	0.147	0.149	-1	32	0	7.1	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
17	99.1	960	0.110	0.000	0.445	0.07	0.147	0.149	-1	32	0	7.0	1.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
17	99.3	960	0.110	0.000	0.445	0.07	0.147	0.149	0.21	32	1	7.1	1.7	25.13	25.95	-6.9	-9.4	311	94	170	184	83	92	100	122	207	83
18	< 91.1	950	0.114	0.509	0.429	0.07	0.150	0.143	-1	36	0	7.2	0.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
18	98.1	1000	0.114	0.509	0.429	0.07	0.150	0.143	-1	36	0	7.6	1.2	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
18	99.0	1000	0.114	0.509	0.429	0.07	0.150	0.143	0.20	36	1	7.7	1.3	23.73	24.81	-4.4	-6.8	390	115	132	152	83	89	88	106	254	101
19	99.9	920	0.114	0.266	0.208	0.05	0.150	0.149	0.10	37	1	8.5	1.5	23.97	25.08	-6.0	-9.0	336	90	150	176	83	92	96	119	228	76
20	100	1025	0.114	0.249	0.615	0.06	0.146	0.145	-1	33	0	8.8	1.9	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
20	99.8	995	0.114	0.249	0.615	0.06	0.146	0.145	-1	33	0	8.8	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
20	99.5	970	0.114	0.249	0.615	0.06	0.146	0.145	-1	33	0	9.2	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
20	99.3	970	0.114	0.249	0.615	0.06	0.146	0.145	0.34	33	1	9.0	1.4	24.44	25.60	-5.7	-7.5	344	95	152	166	82	87	92	105	253	104
21	98.1	940	0.011	0.250	0.429	0.05	0.153	0.145	-1	31	0	9.2	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
21	98.3	950	0.011	0.250	0.429	0.05	0.153	0.145	-1	31	0	10.4	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
21	99.1	950	0.011	0.250	0.429	0.05	0.153	0.145	0.22	31	1	9.0	1.7	24.98	25.58	-6.3	-8.6	331	n	100	158	82	90	95	116	233	83
22	98.0	950	0.213	0.254	0.403	0.06	0.151	0.129	-1	38	0	7.6	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
22	98.4	960	0.213	0.254	0.403	0.06	0.151	0.129	-1	38	0	7.9	1.4	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
22	99.0	970	0.213	0.254	0.403	0.06	0.151	0.129	0.19	38	1	7.7	1.5	24.75	25.48	-5.5	-7.7	341	110	150	168	80	85	92	108	240	82
23	96.2	970	0.109	0.252	0.401	0	0.150	0.141	-1	-1	0	8.3	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
23	98.2	995	0.109	0.252	0.401	0	0.150	0.141	-1	-1	0	8.4	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
23	98.6	1005	0.109	0.252	0.401	0	0.150	0.141	-1	-1	0	8.7	1.7	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
23	98.8	1013	0.109	0.252	0.401	0	0.150	0.141	0.12	-1	1	8.2	1.8	24.27	25.67	-4.7	-7.0	351	120	143	162	80	85	89	104	282	96
24	98.6	945	0.113	0.230	0.400	0.11	0.149	0.134	-1	37	0	8.0	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
24	99.1	950	0.113	0.230	0.400	0.11	0.149	0.134	0.27	37	1	7.8	1.5	24.43	24.89	-5.2	-7.2	360	123	148	170	80	87	88	106	245	82
25	98.5	975	0.112	0.245	0.399	0.06	0.004	0.138	0.18	31	0	8.7	1.3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
25	98.9	975	0.112	0.245	0.399	0.06	0.004	0.138	0.18	31	1	10.4	1.3	23.90	25.09	-4.6	-7.2	371	130	138	159	81	88	88	102	270	98
26	98.7	970	0.114	0.238	0.417	0.06	0.289	0.141	-1	35	0	8.2	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
26	99.0	975	0.114	0.238	0.417	0.06	0.289	0.141	0.20	35	1	8.5	1.7	24.95	26.38	-5.3	-7.8	367	120	147	165	80	86	92	105	265	86
27	96.4	960	0.115	0.250	0.427	0.06	0.151	0.135	-1	33	0	7.6	1.5	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
27	97.8	970	0.115	0.250	0.427	0.06	0.151	0.135	-1	33	0	8.2	1.6	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
27	98.8	985	0.115	0.250	0.427	0.06	0.151	0.135	0.20	33	1	8.0	1.7	23.91	25.23	-4.3	-6.7	388	140	137	155	80	84	85	99	264	93

-1 = mitausta ei ole suoritettu
1 = vakiontilipitoisuuteen kalsinoitu näyte; mitaustuloksia käytetty mallituksessa
0 = mitaustuloksia ei ole käytetty mallituksessa
b = hiukkaskokojauma > 150 nm
n = hiukkaskokojauma < 60 nm

Kirkkausmallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

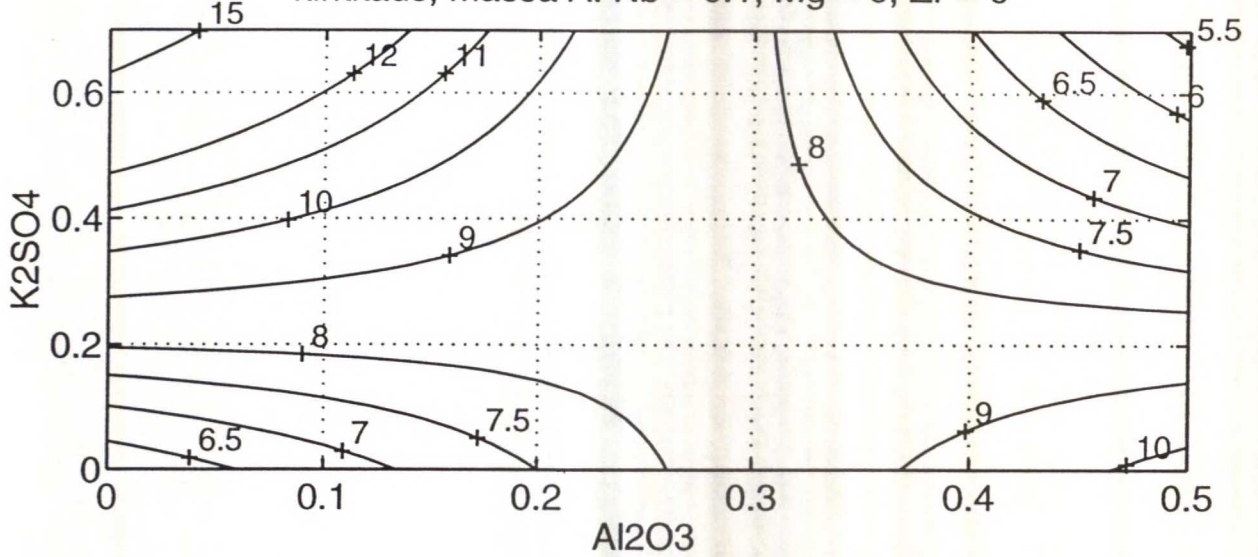
Magnesiumoksidilisäyksen vaikutus kirkkauteen



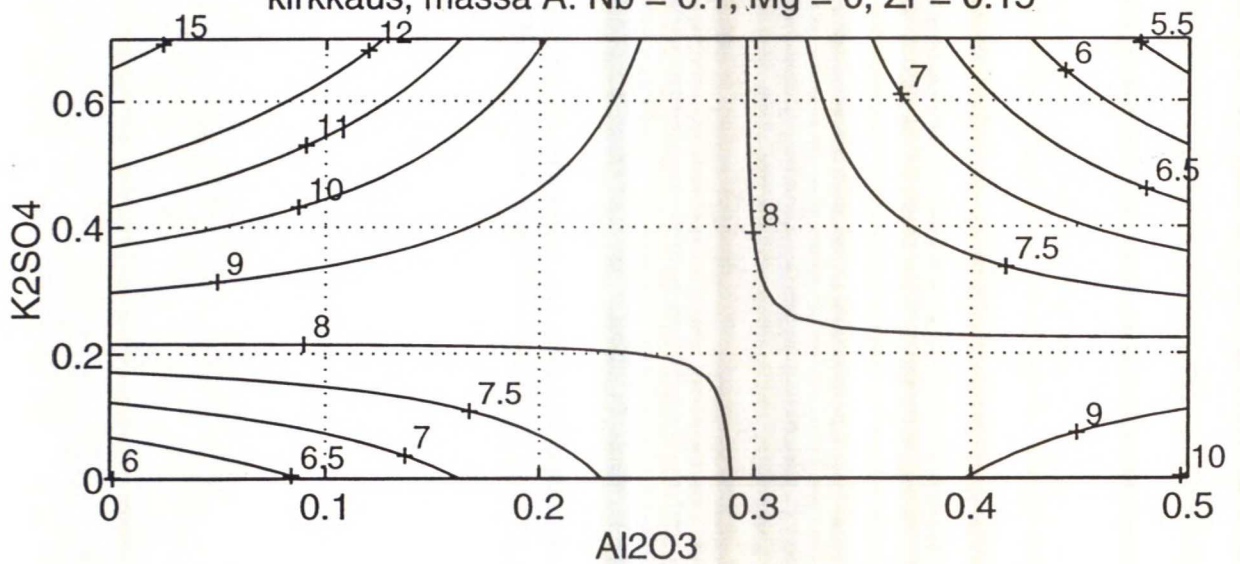
Kirkkausmallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Zirkoniumoksidilisäyksen vaikutus kirkkauteen

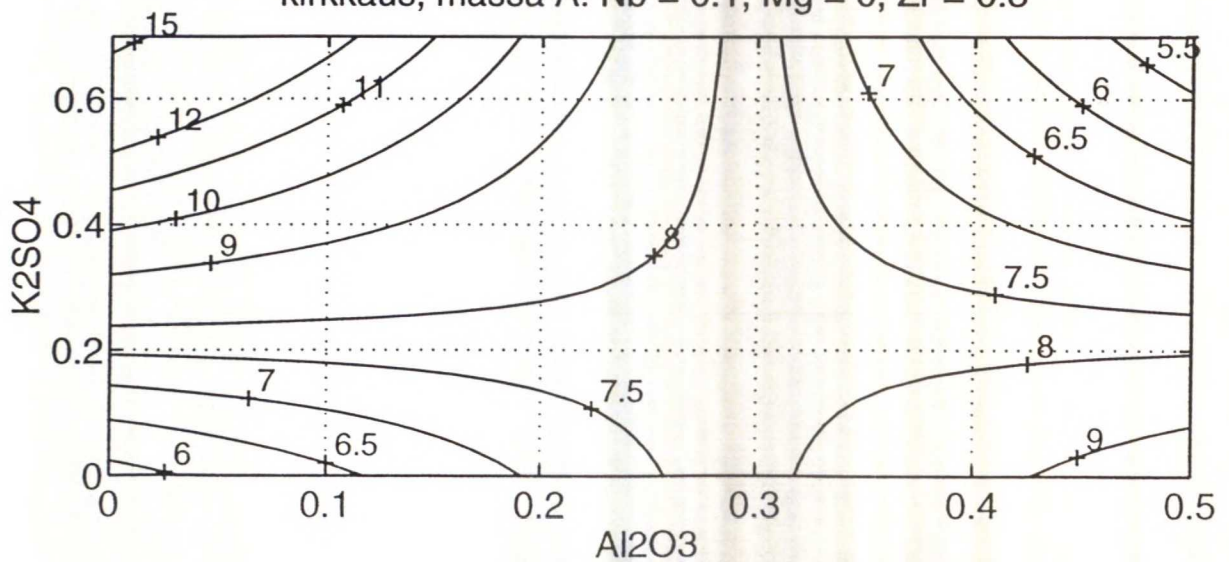
kirkkaus, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0



kirkkaus, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0.15

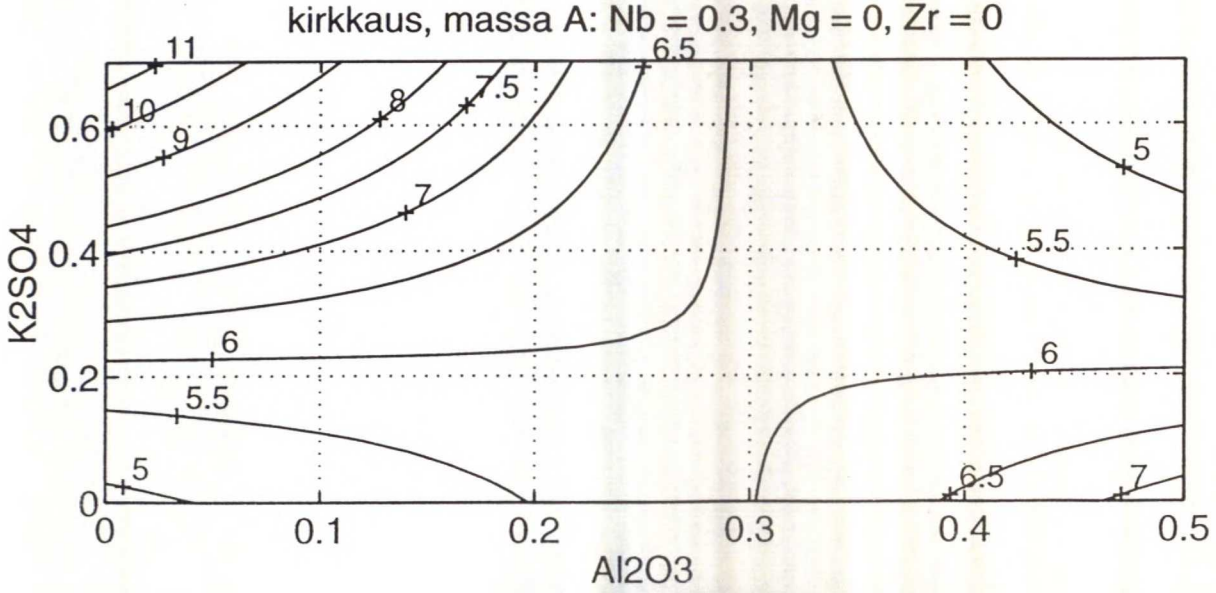
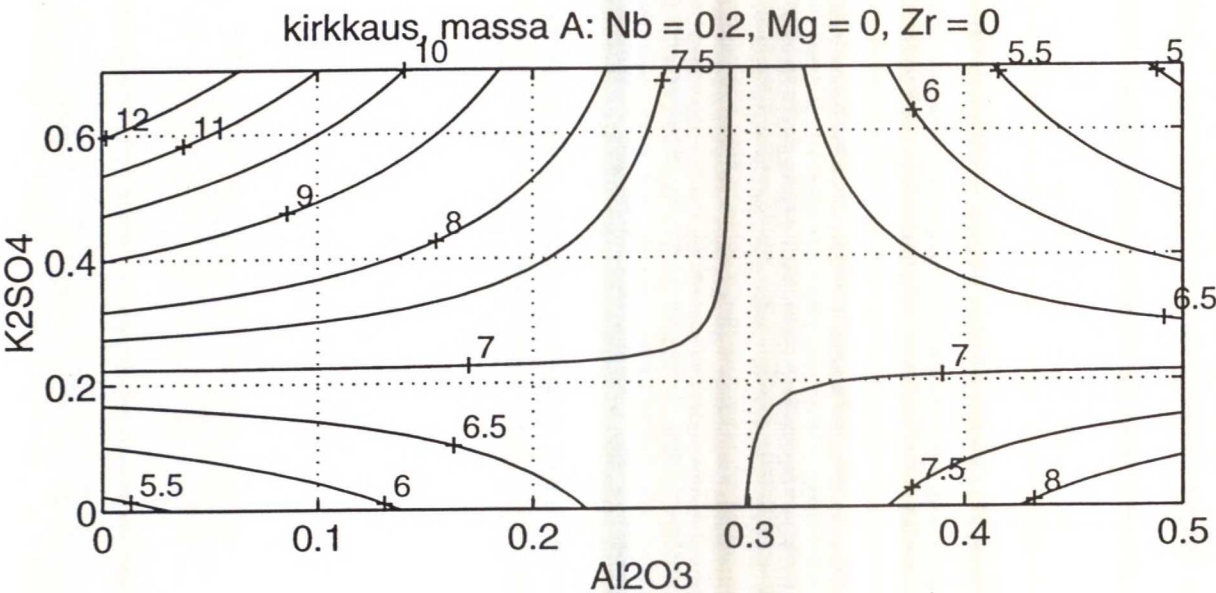
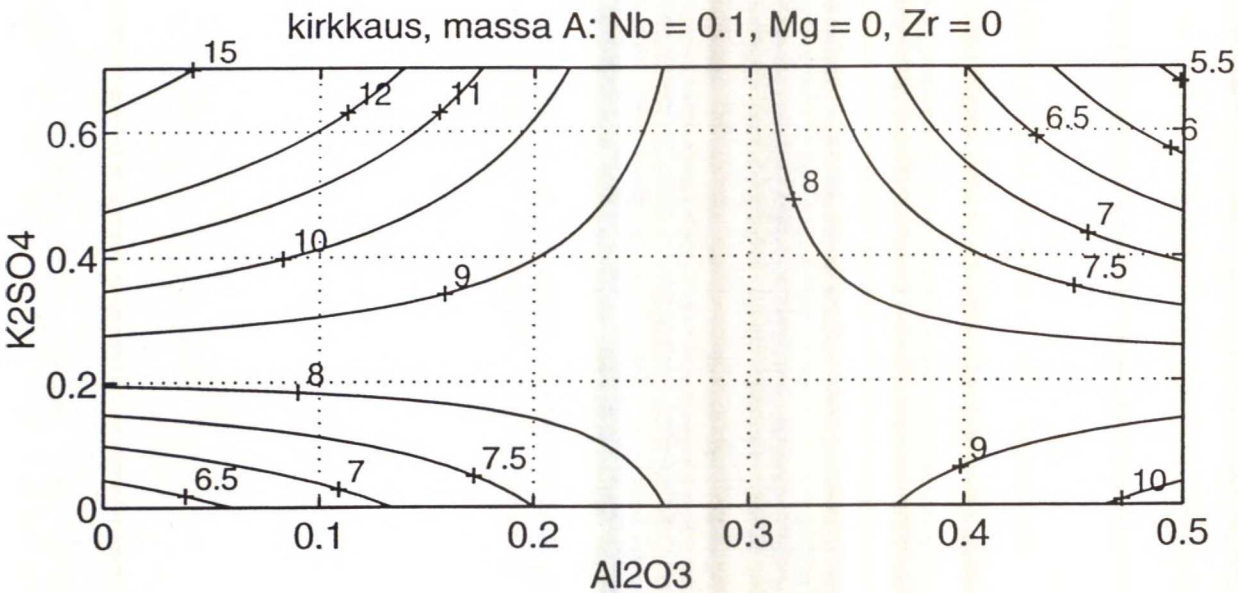


kirkkaus, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0.3



Kirkkausmallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

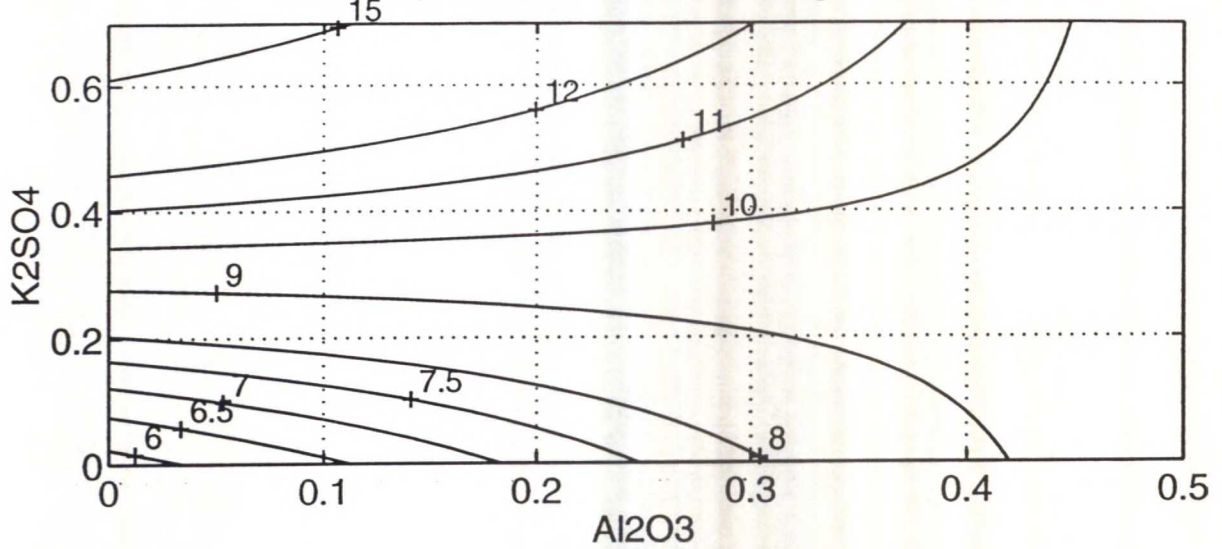
Niobiumlisäyksen vaikutus kirkkauteen



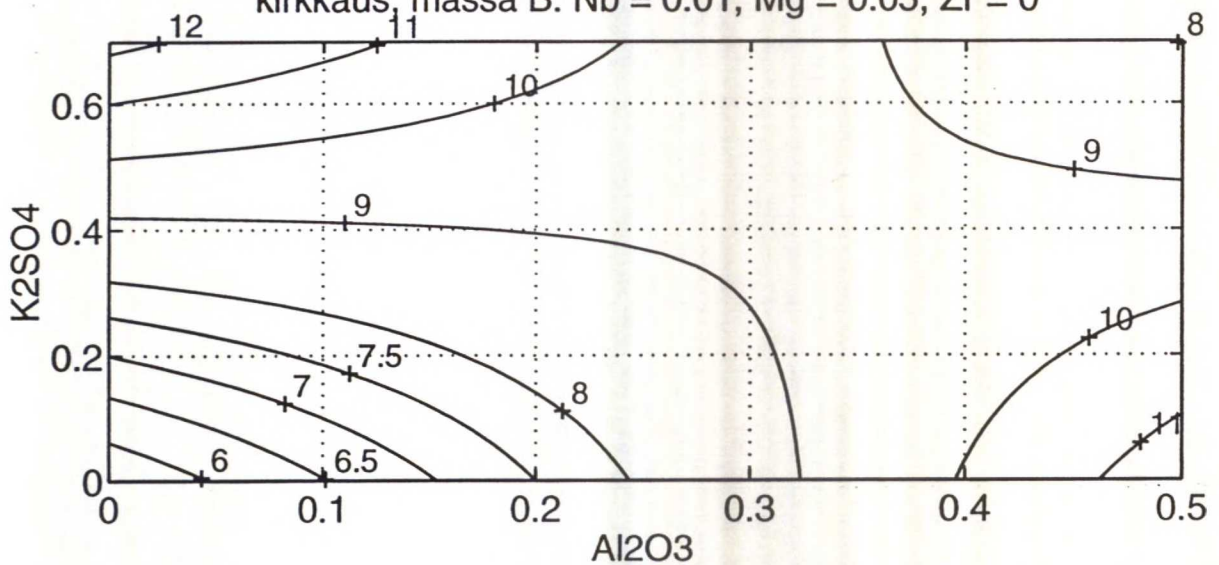
Kirkkausmallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Magnesiumoksidilisäyksen vaikutus kirkkauteen

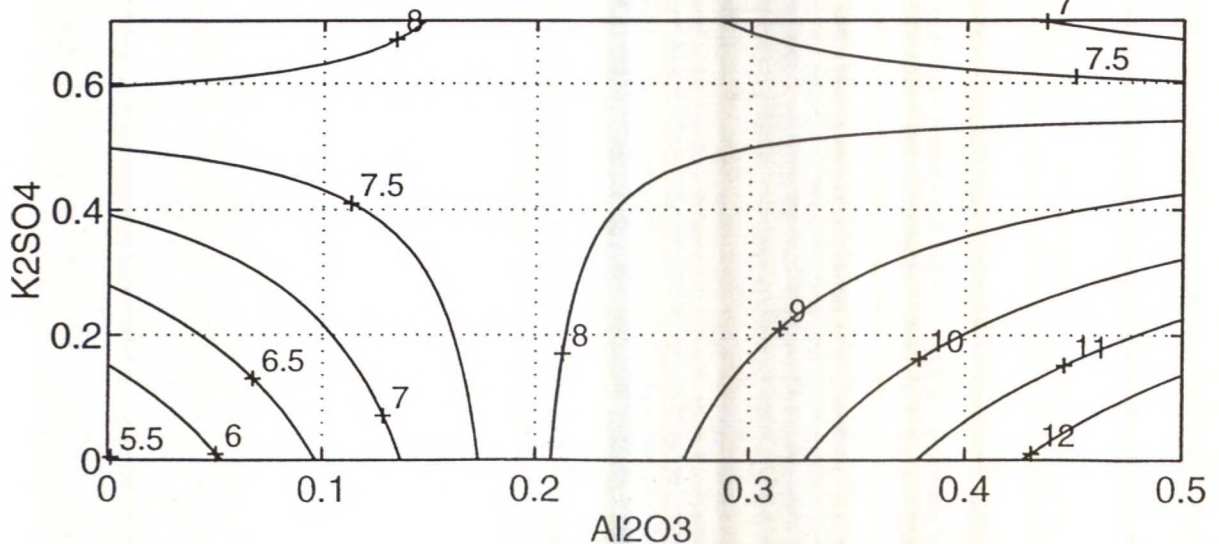
kirkkaus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



kirkkaus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0.05, Zr = 0



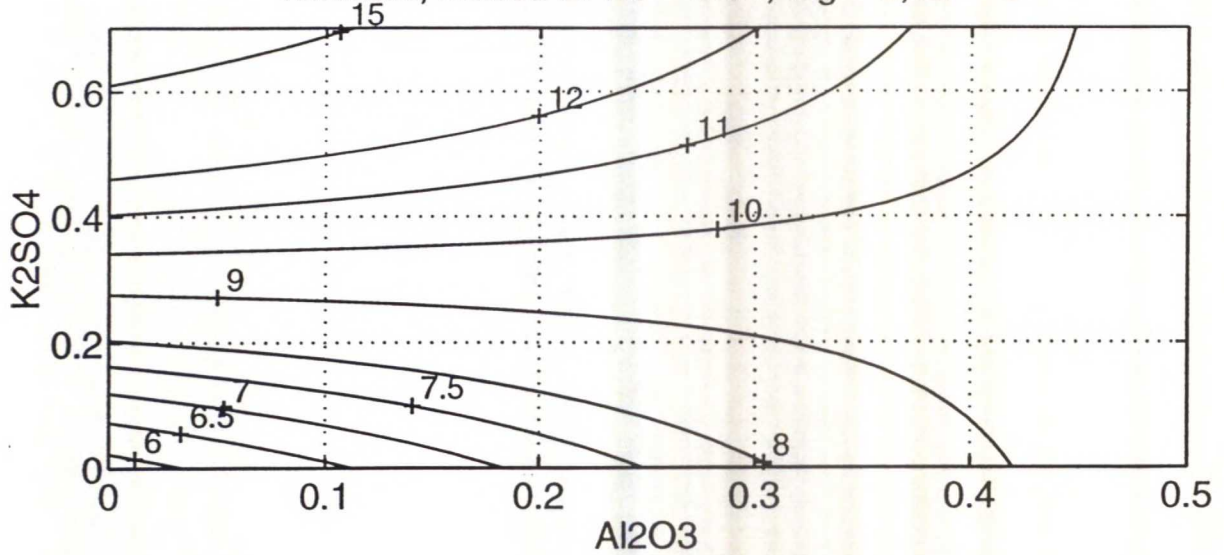
kirkkaus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0.1, Zr = 0



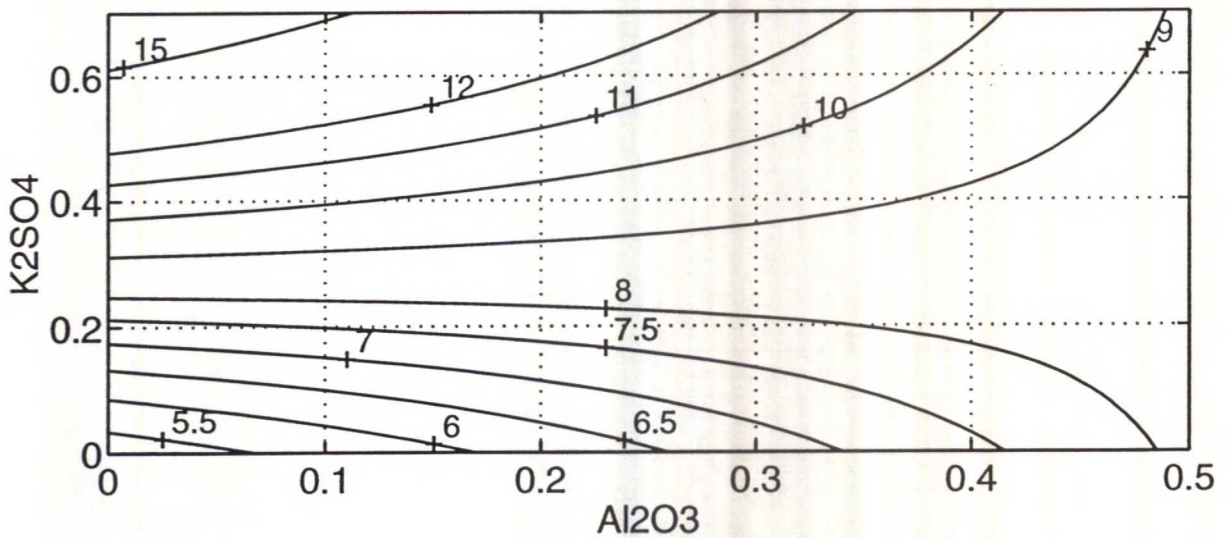
Kirkkausmallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Zirkoniumoksidilisäyksen vaikutus kirkkauteen

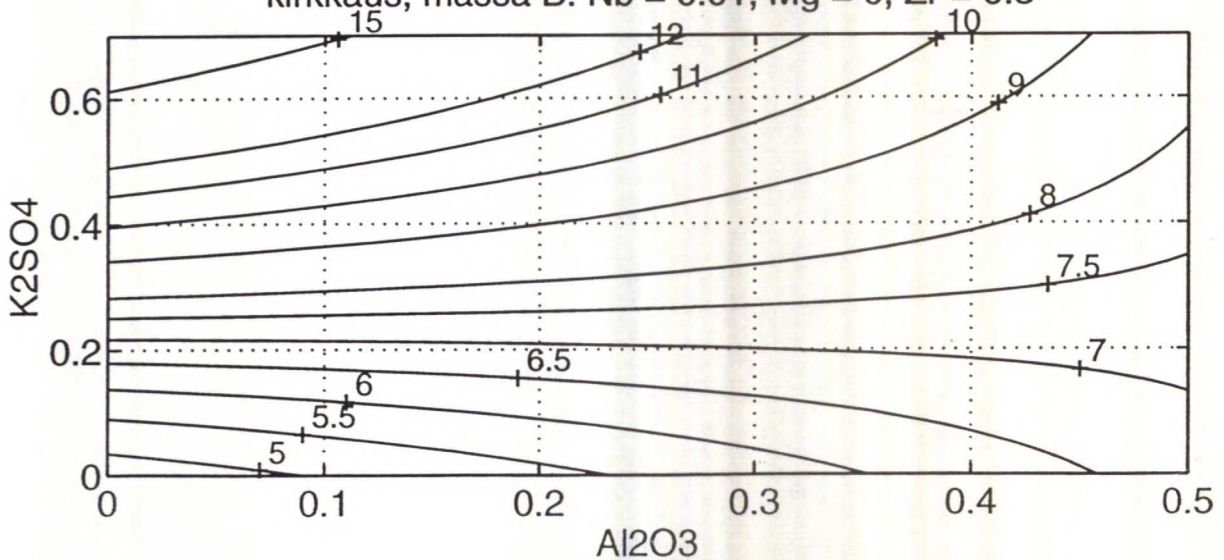
kirkkaus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



kirkkaus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0.15



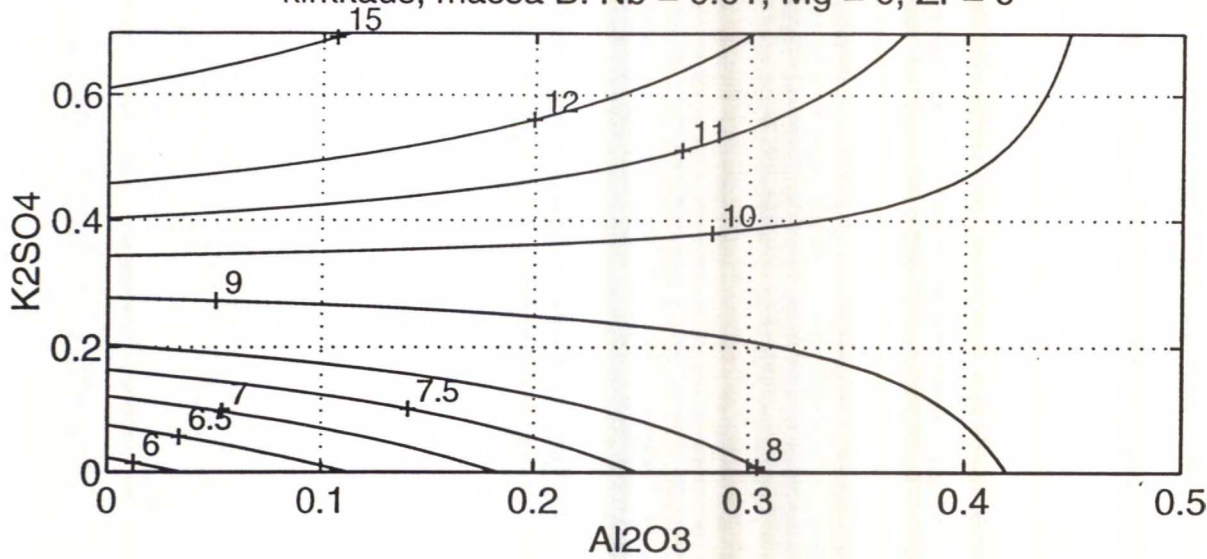
kirkkaus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0.3



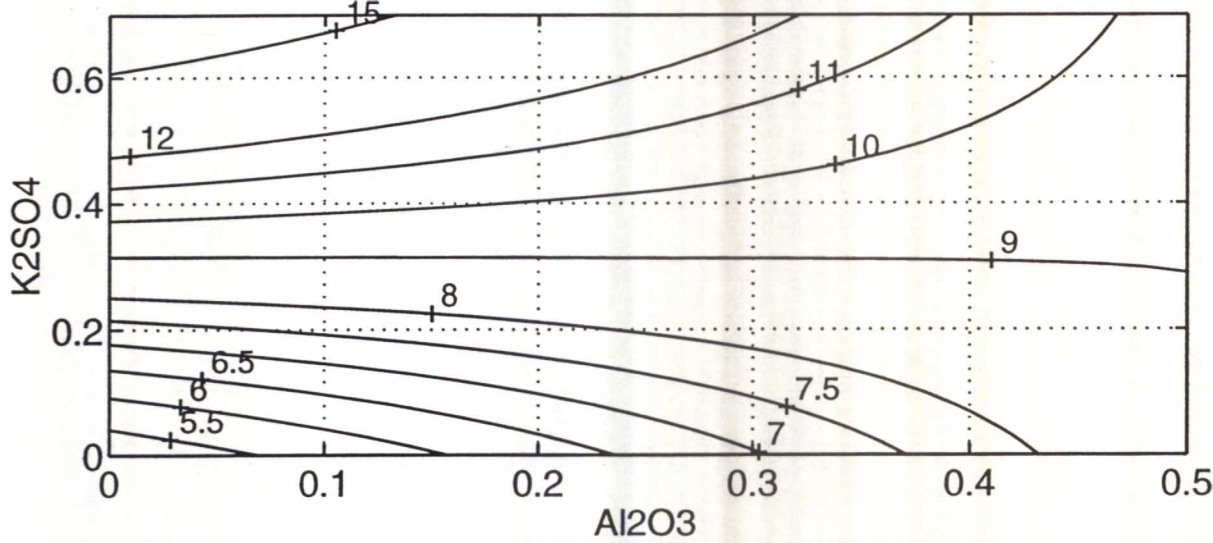
Kirkkausmallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Niobiumlisäyksen vaikutus kirkkauteen

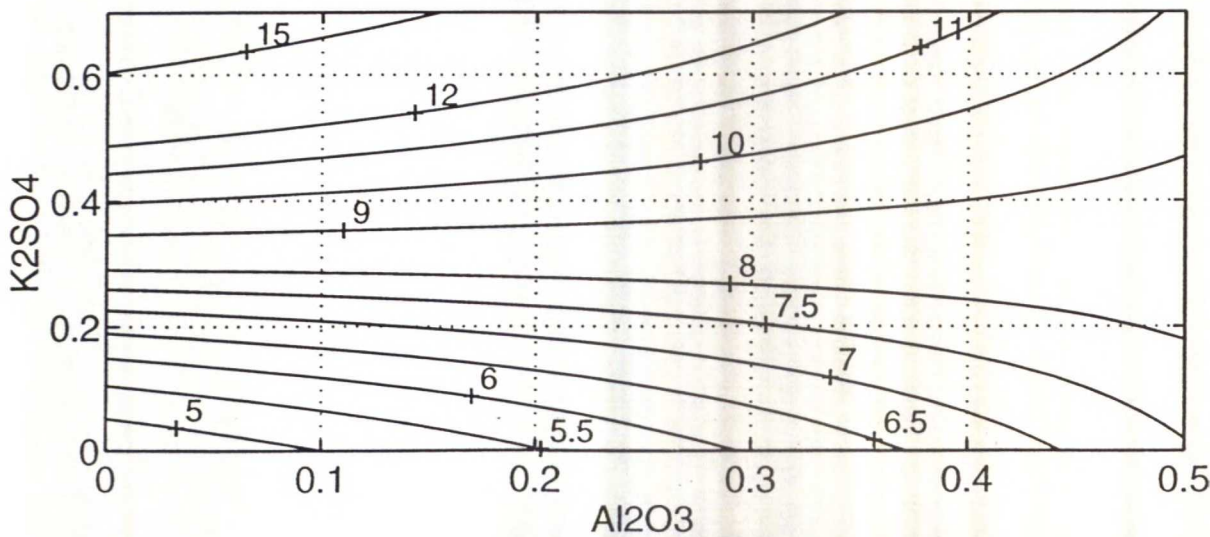
kirkkaus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



kirkkaus, massa B: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0



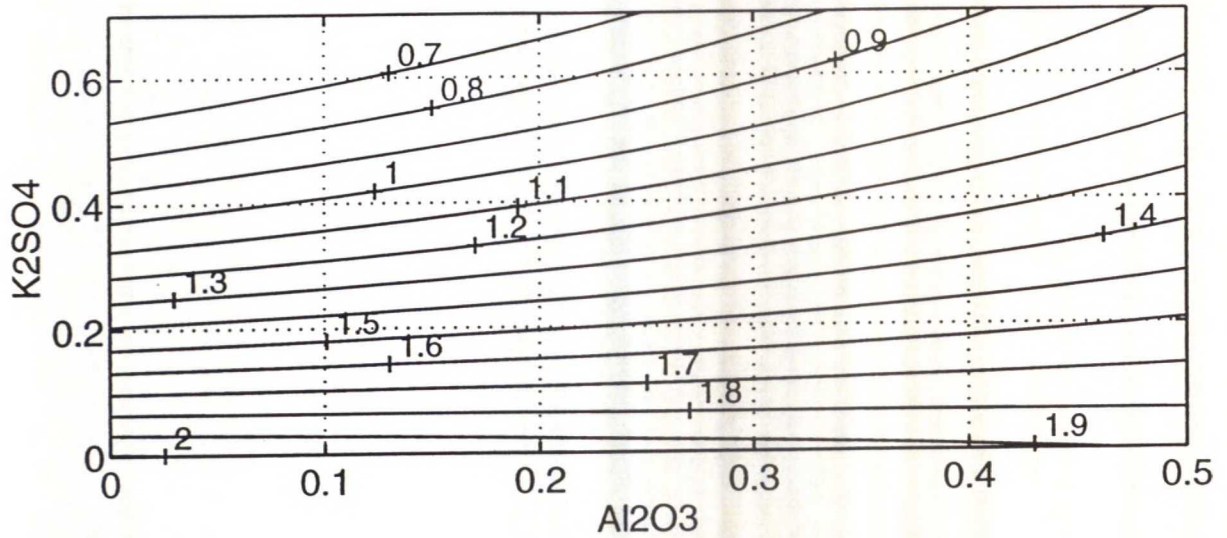
kirkkaus, massa B: Nb = 0.2, Mg = 0, Zr = 0



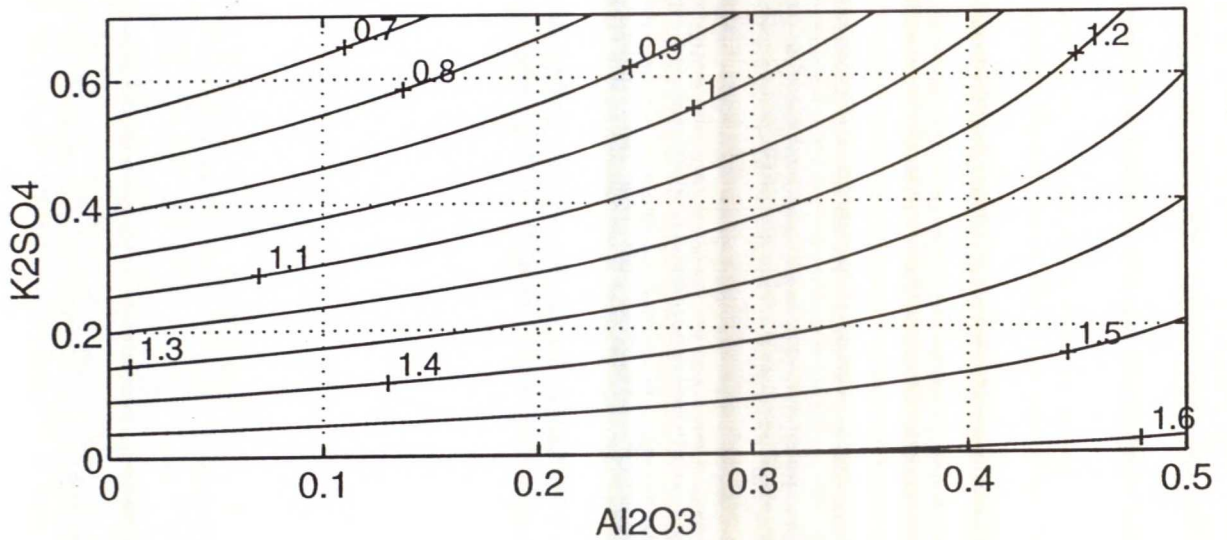
Sävymallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Magnesiumoksidilisäyksen vaikutus sävyyn

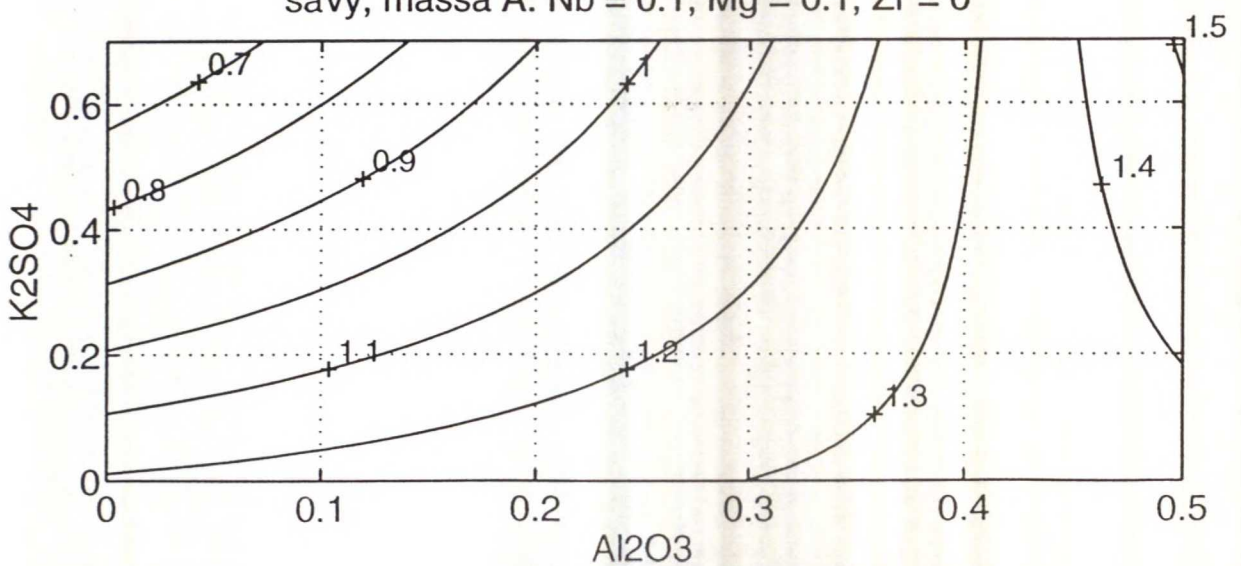
sävy, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0



sävy, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0.05, Zr = 0



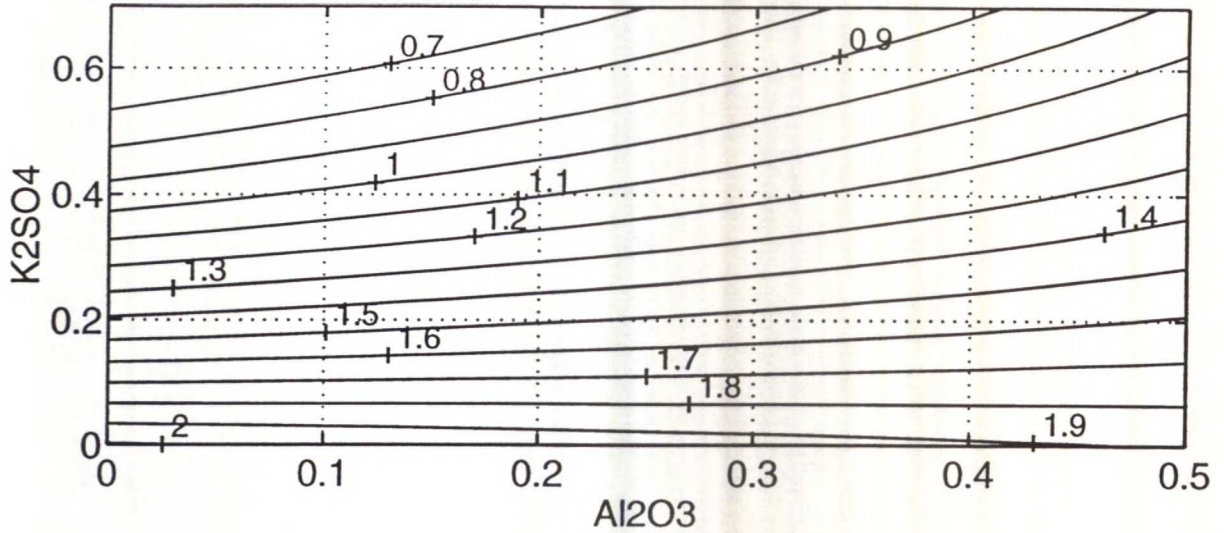
sävy, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0.1, Zr = 0



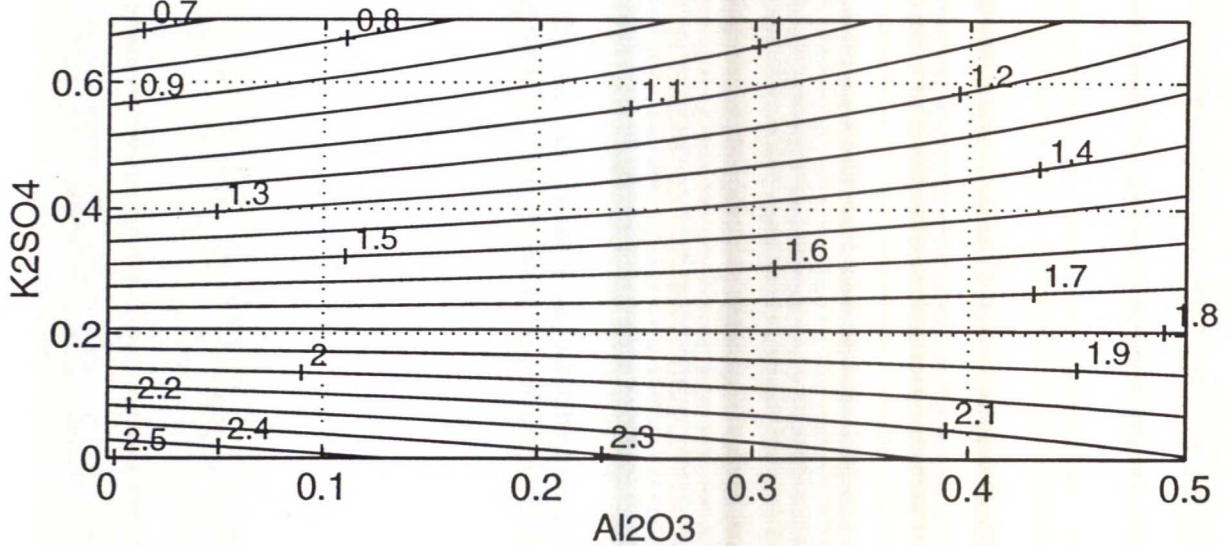
Sävy mallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Zirkoniumoksidilisäyksen vaikutus sävyyn

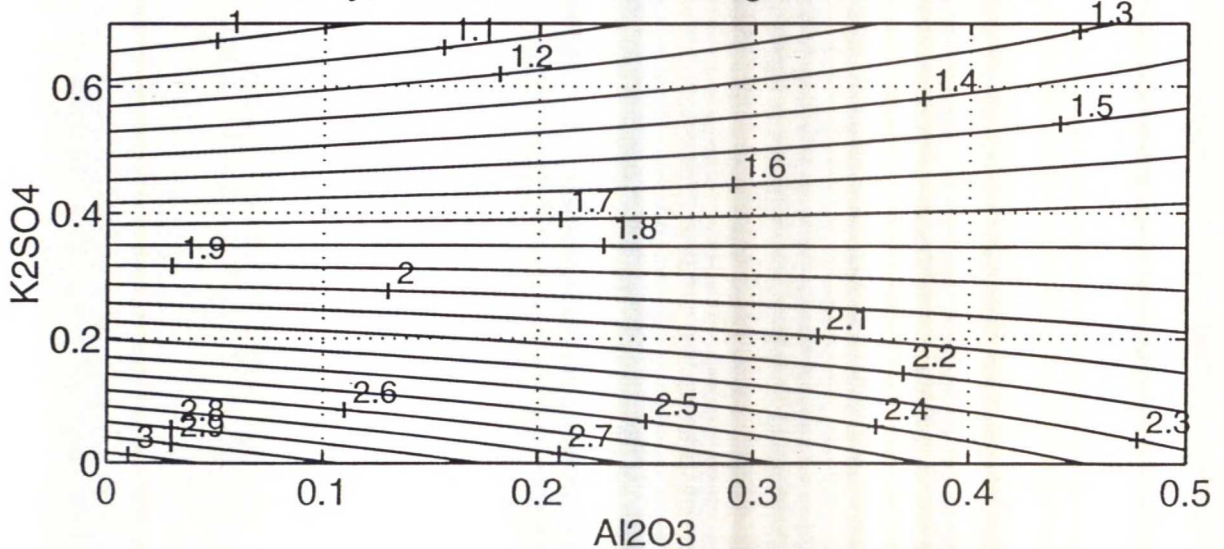
sävy, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0



sävy, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0.15



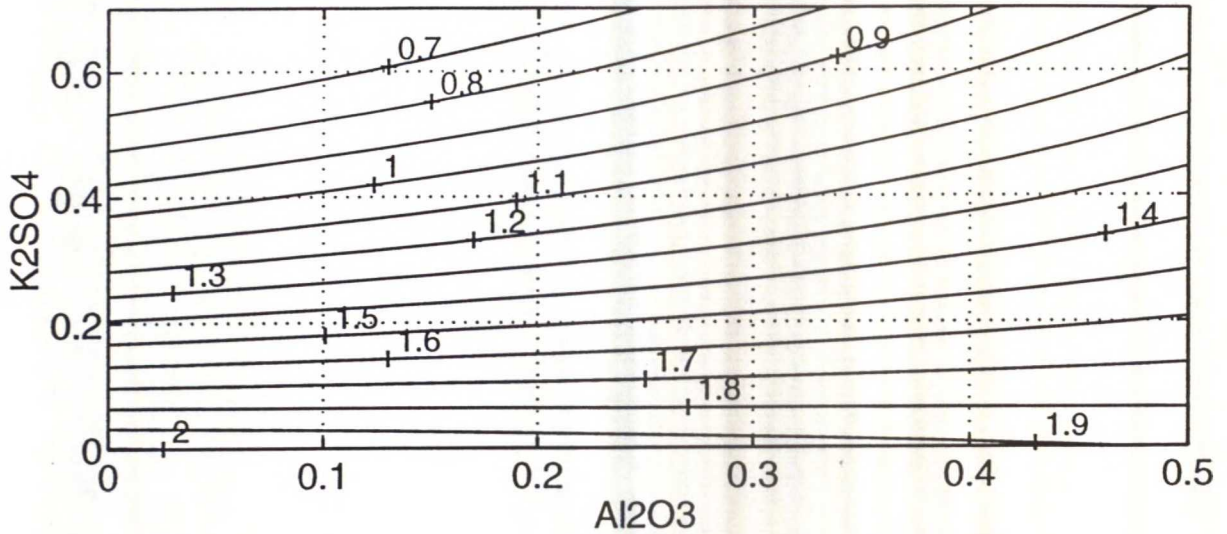
sävy, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0.3



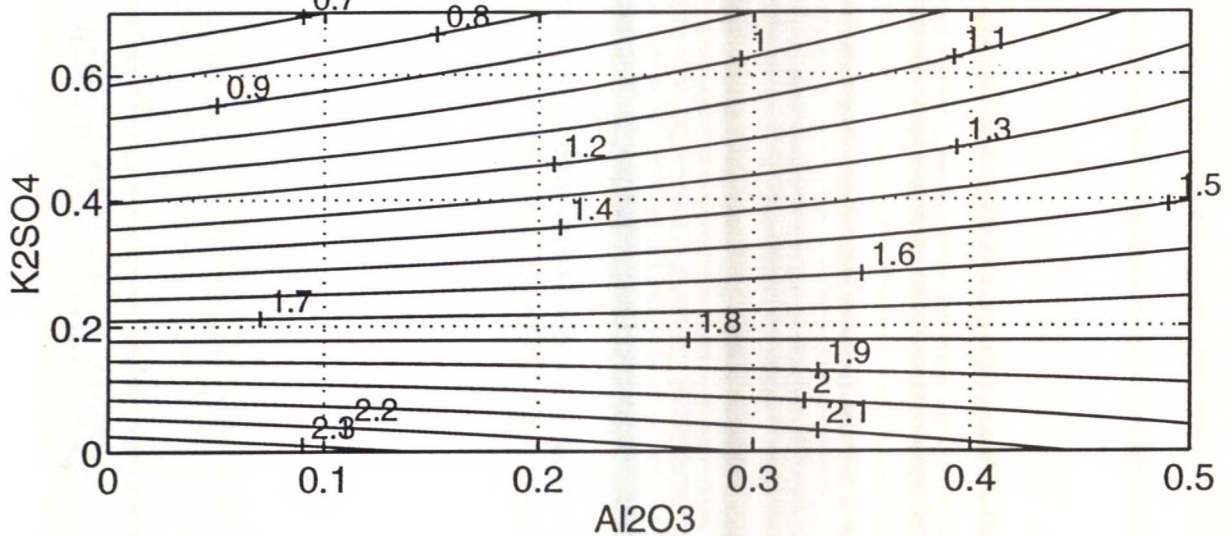
Sävy mallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Niobiumlisäyksen vaikutus sävyyn

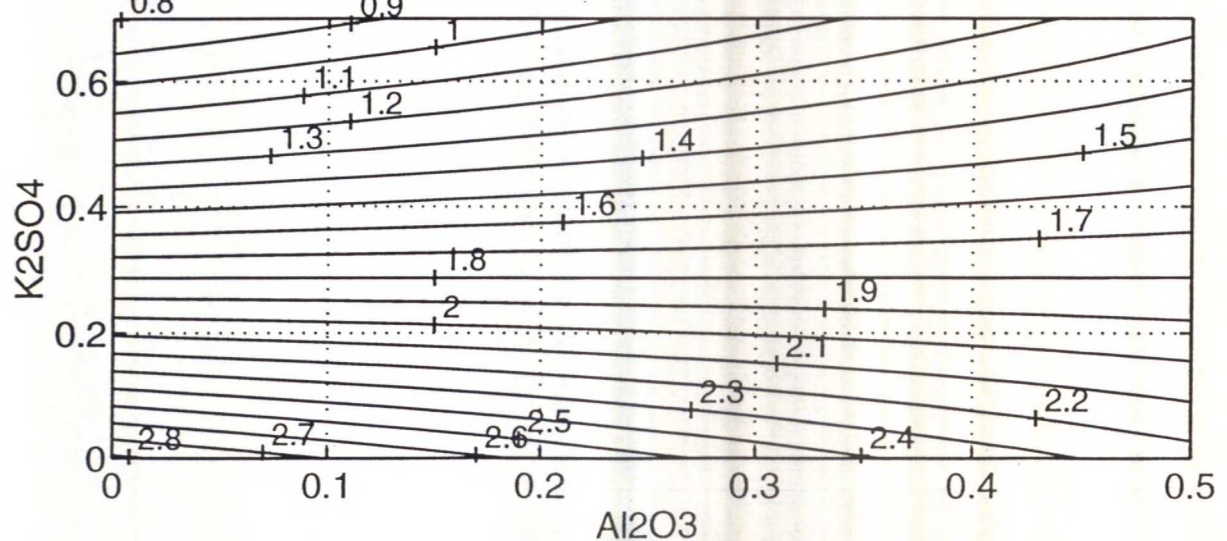
sävy, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0



sävy, massa A: Nb = 0.2, Mg = 0, Zr = 0



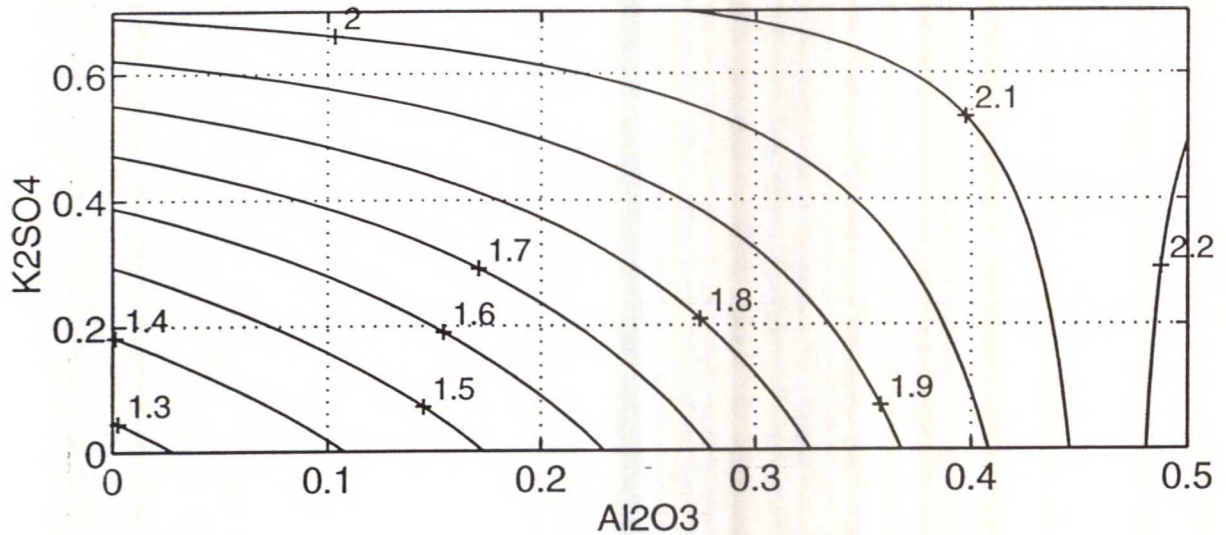
sävy, massa A: Nb = 0.3, Mg = 0, Zr = 0



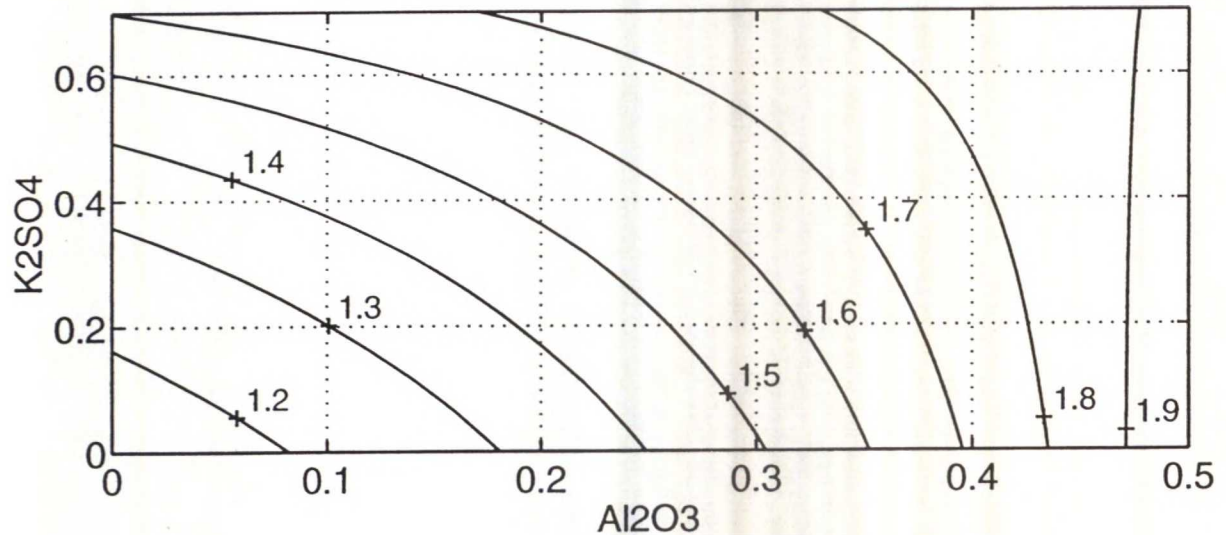
Sävy mallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Magnesiumoksidilisäyksen vaikutus sävyyn

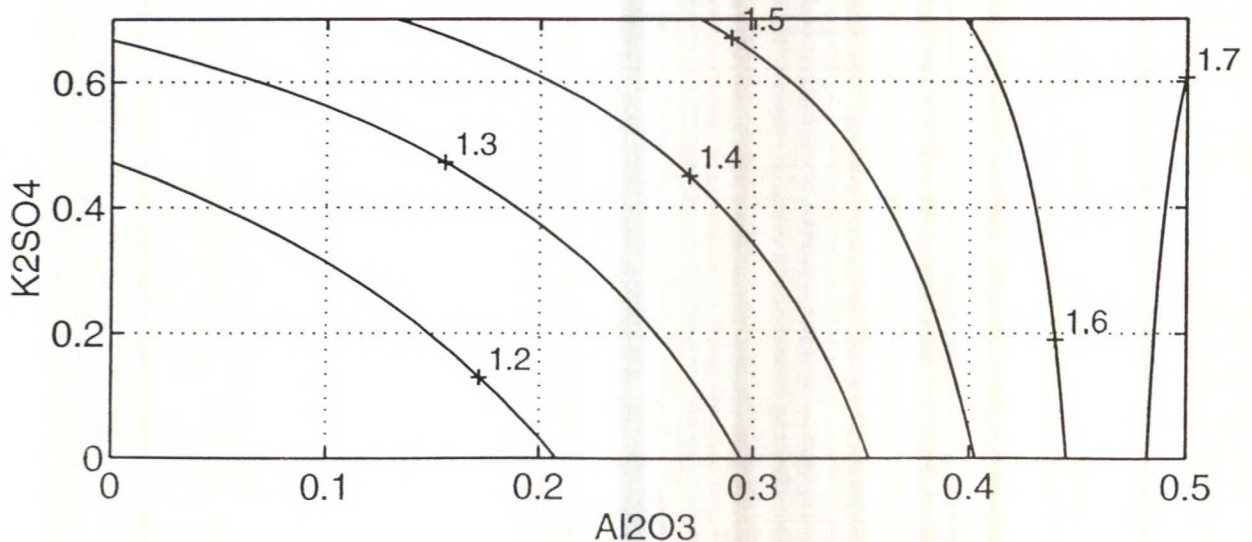
sävy, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



sävy, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0.05, Zr = 0



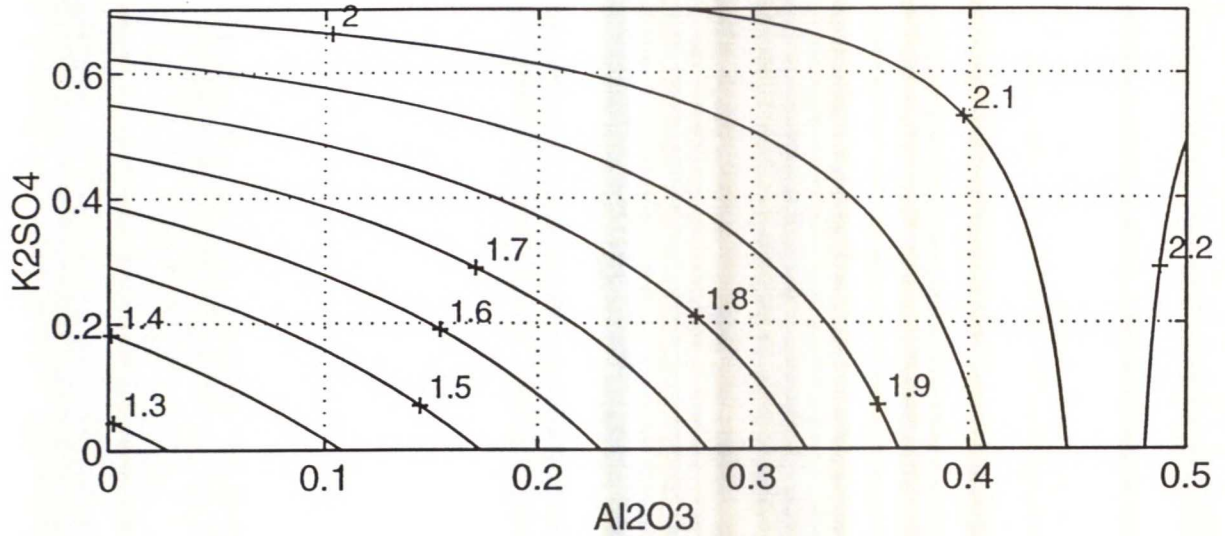
sävy, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0.1, Zr = 0



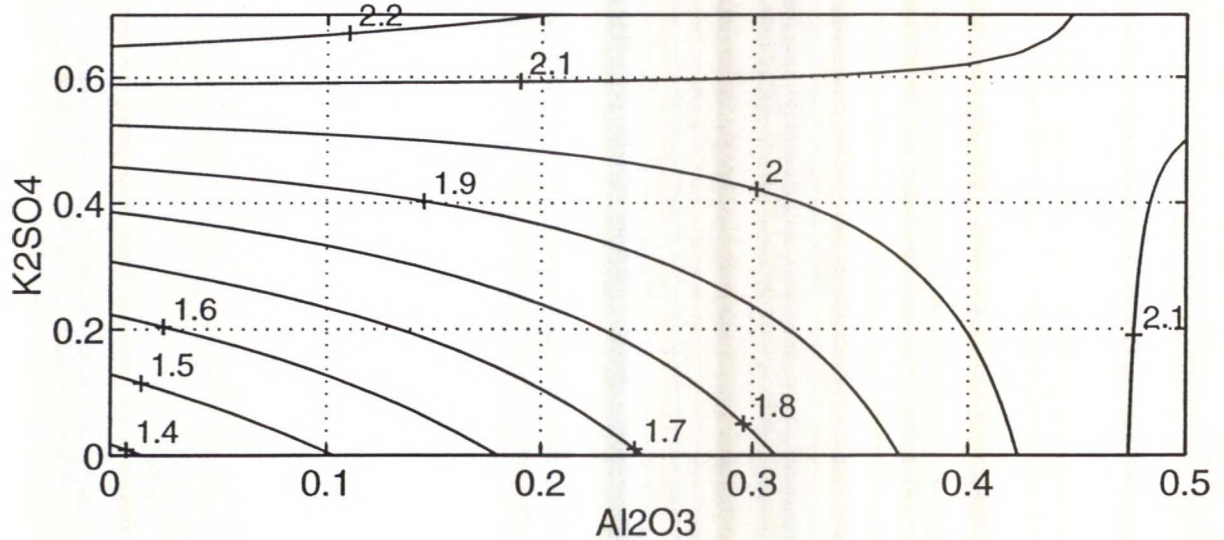
Sävymallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Zirkoniumoksidilisäyksen vaikutus sävyyn

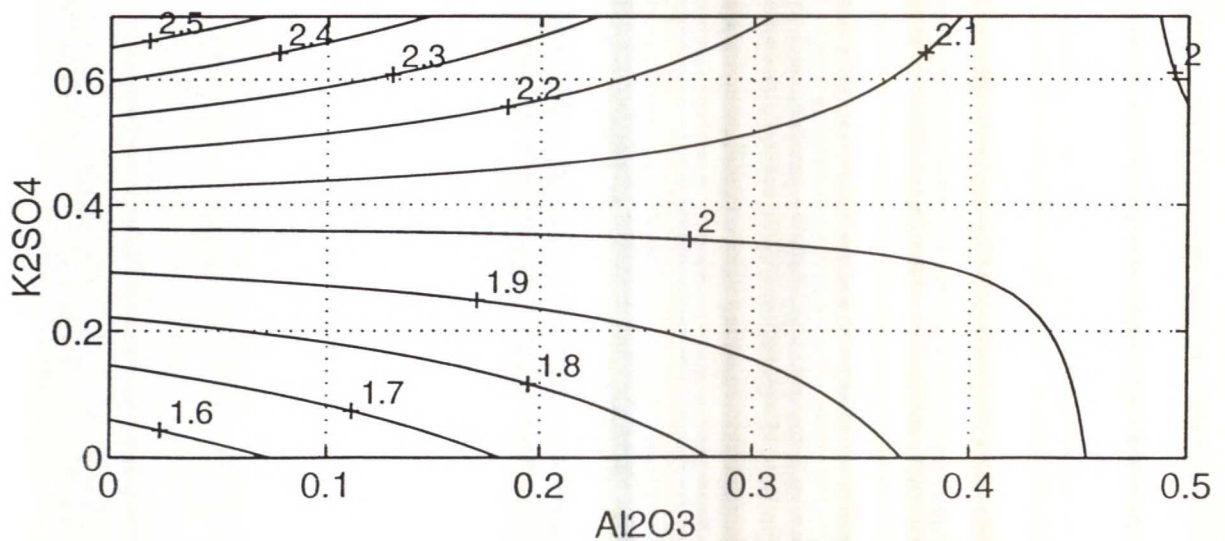
sävy, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



sävy, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0.15



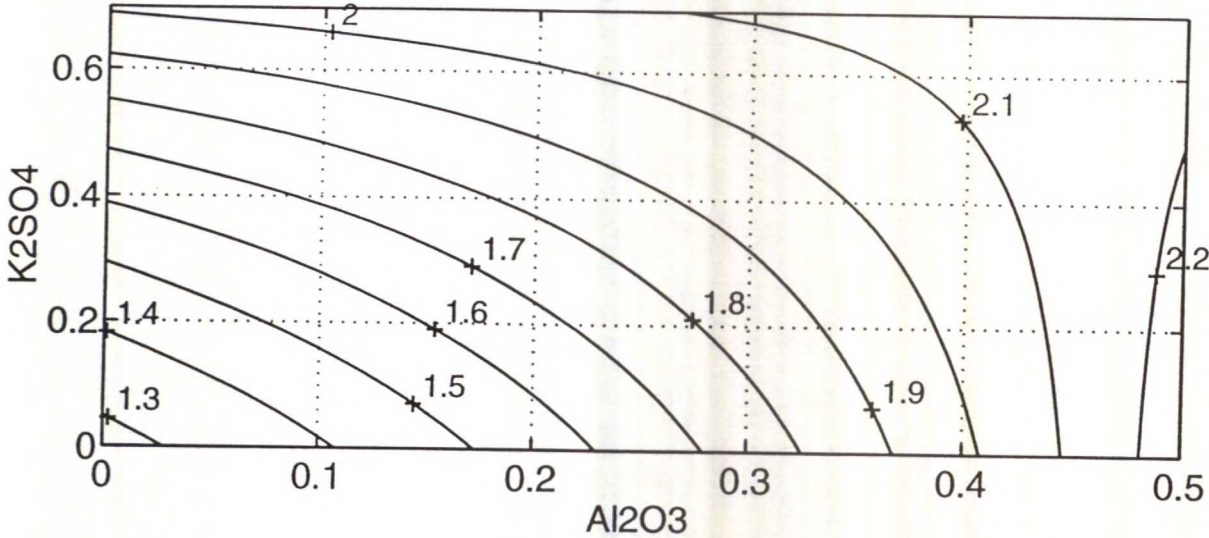
sävy, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0.3



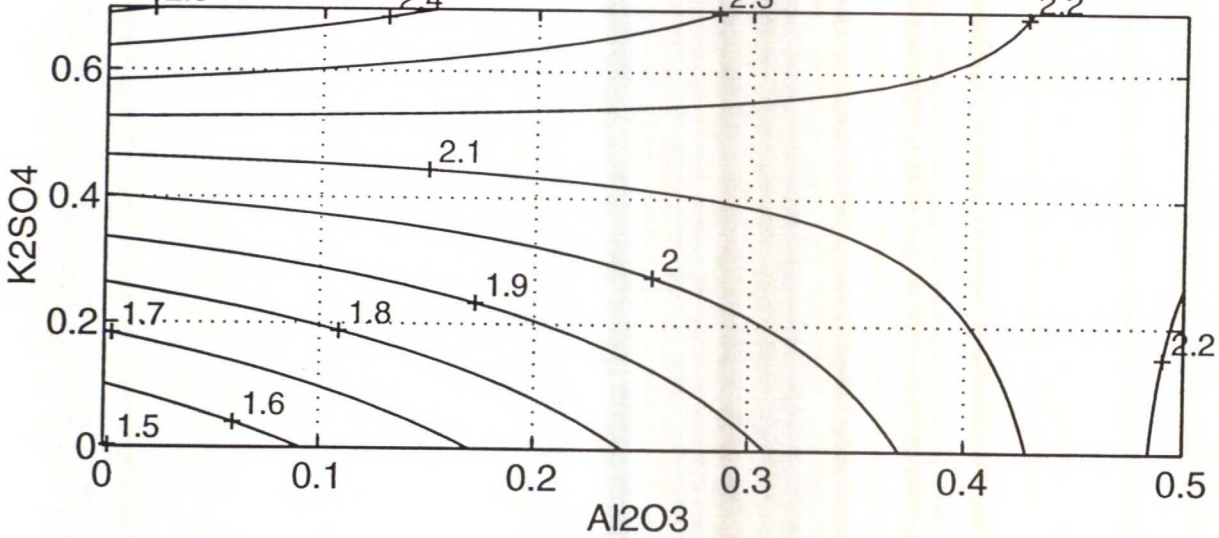
Sävymallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Niobiumlisäyksen vaikutus sävyyn

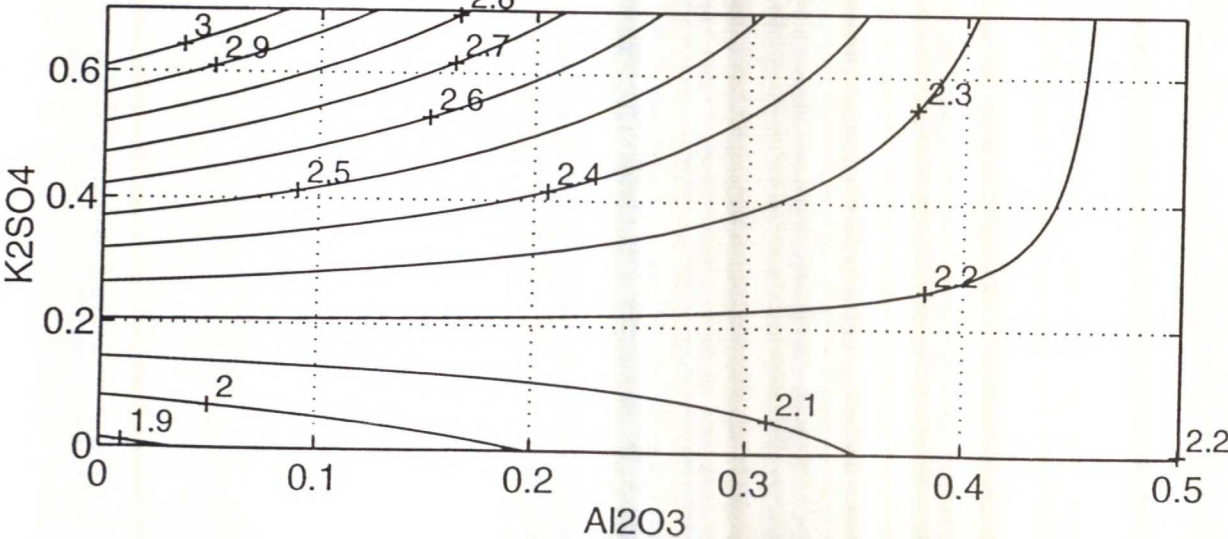
sävy, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



sävy, massa B: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0



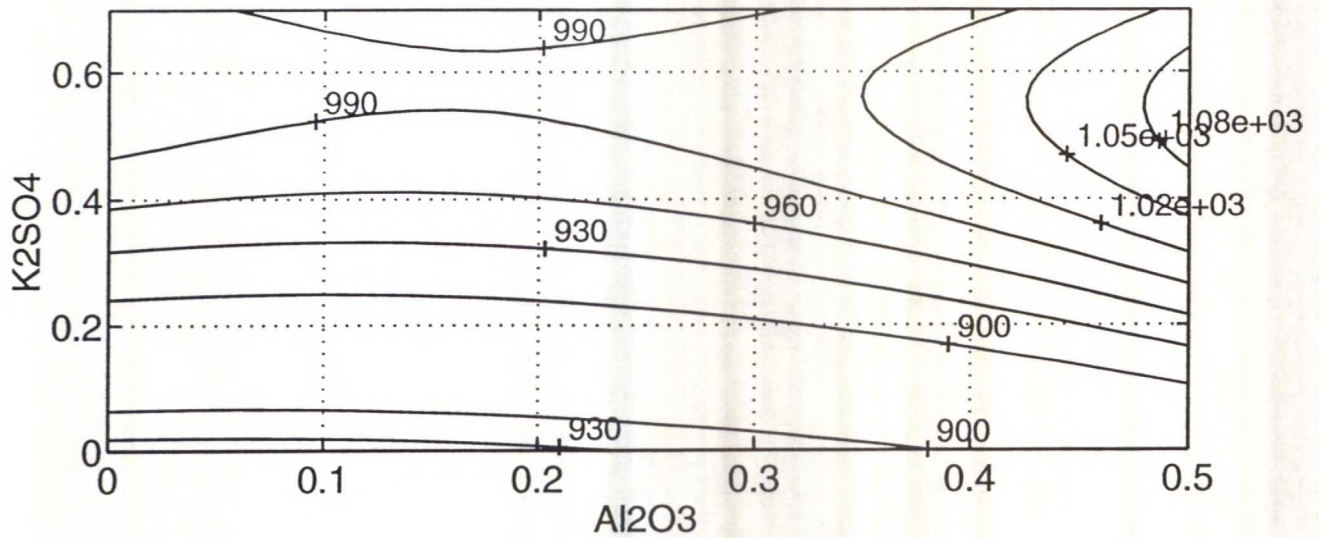
sävy, massa B: Nb = 0.2, Mg = 0, Zr = 0



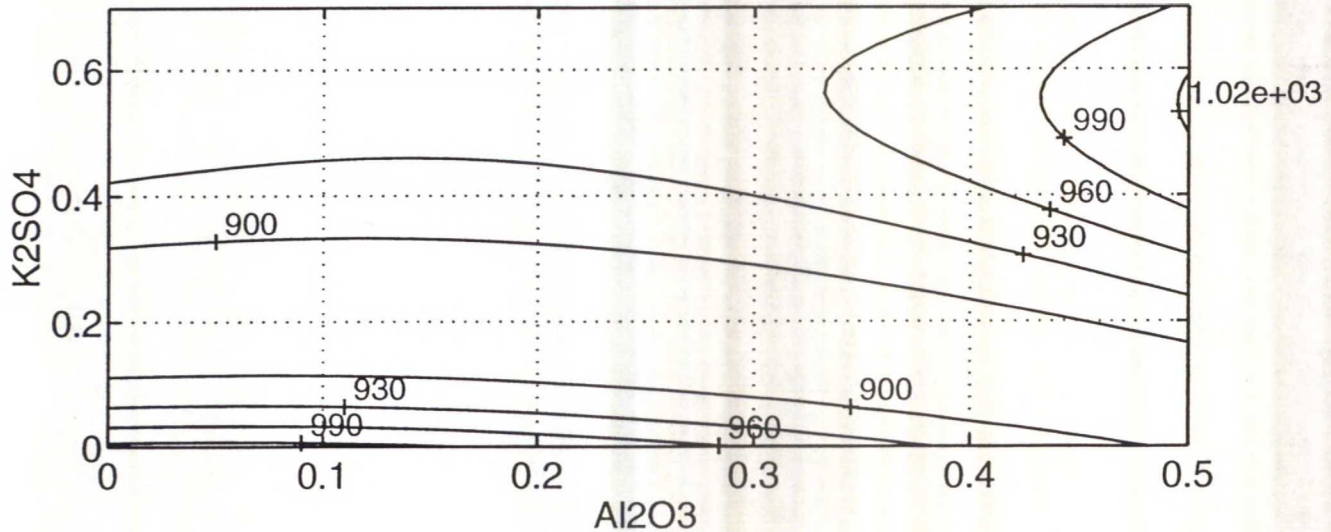
Lämpötilamallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Magnesiumoksidilisäyksen vaikutus kalsinointilämpötilaan

lämpötila, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0



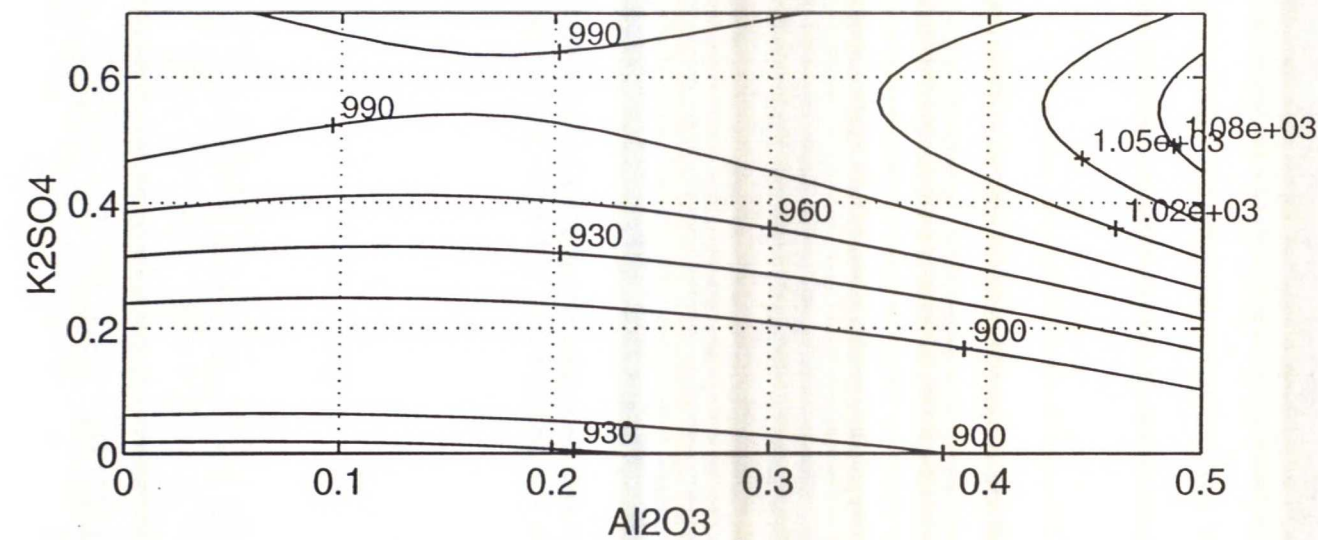
lämpötila, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0.1, Zr = 0



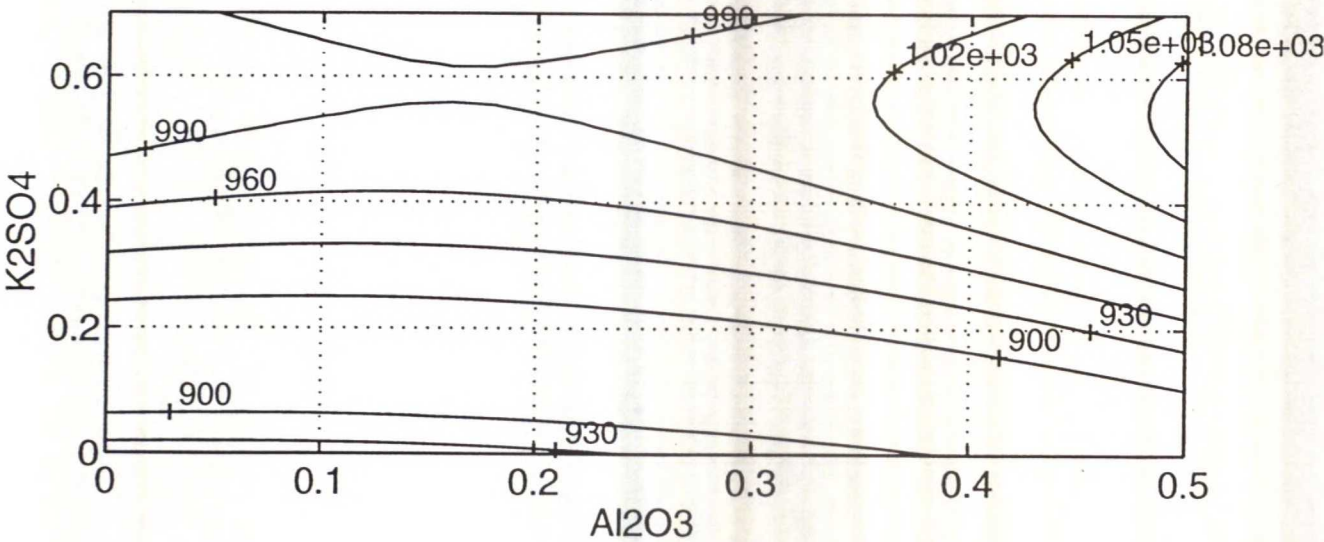
Lämpötilamallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Zirkoniumoksidilisäyksen vaikutus kalsinointilämpötilaan

lämpötila, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0



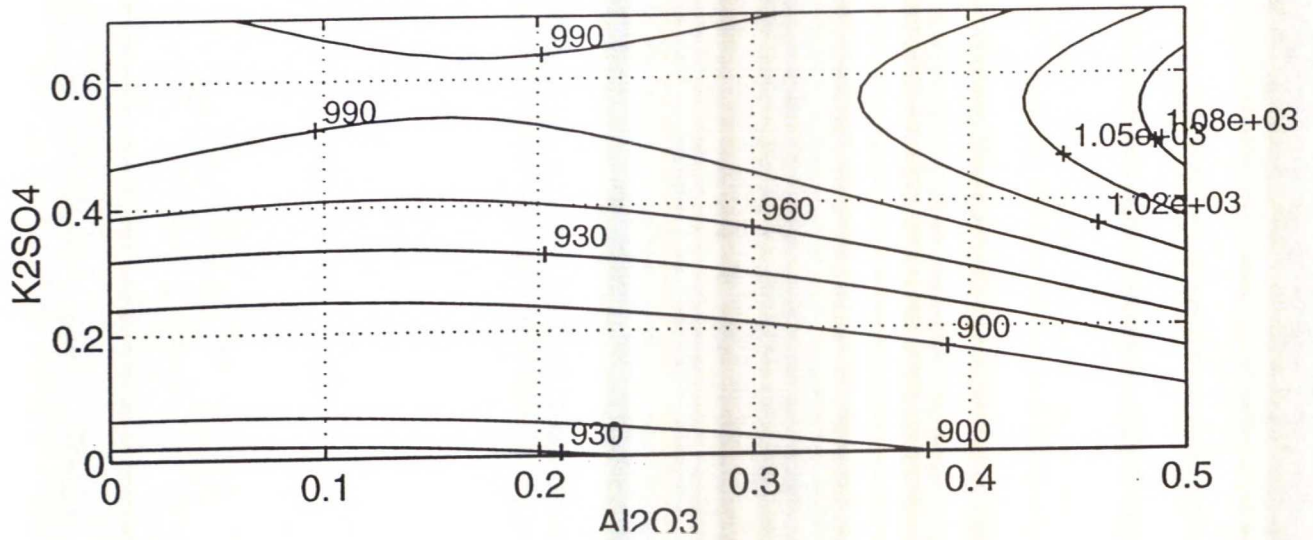
lämpötila, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0.3



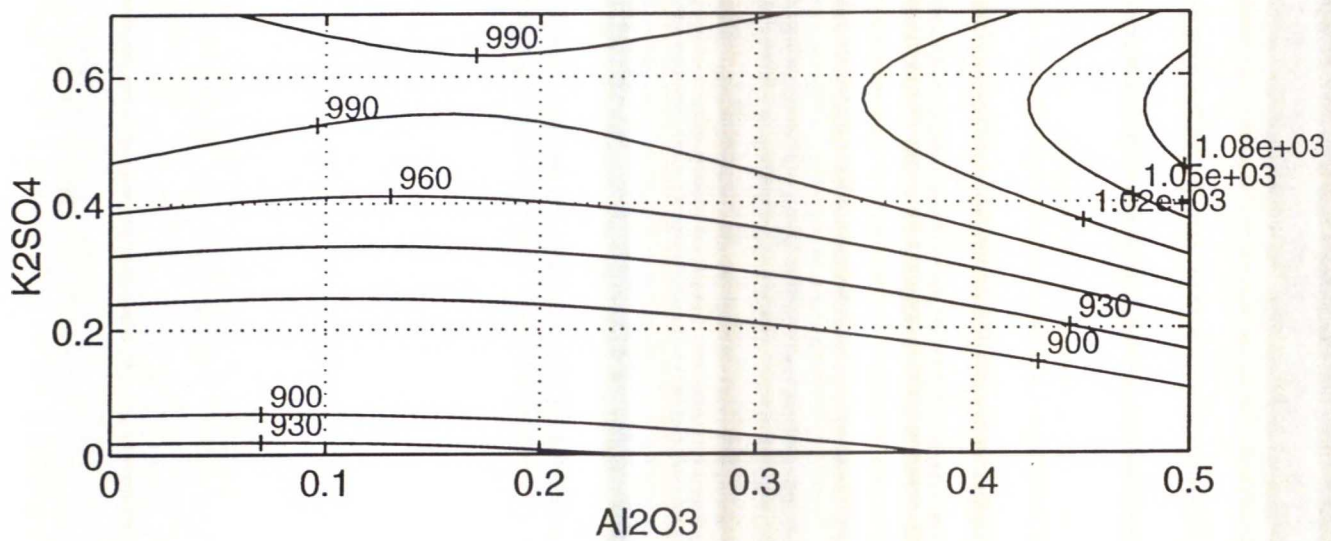
Lämpötilamallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Niobiumlisäyksen vaikutus kalsinointilämpötilaan

lämpötila, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0



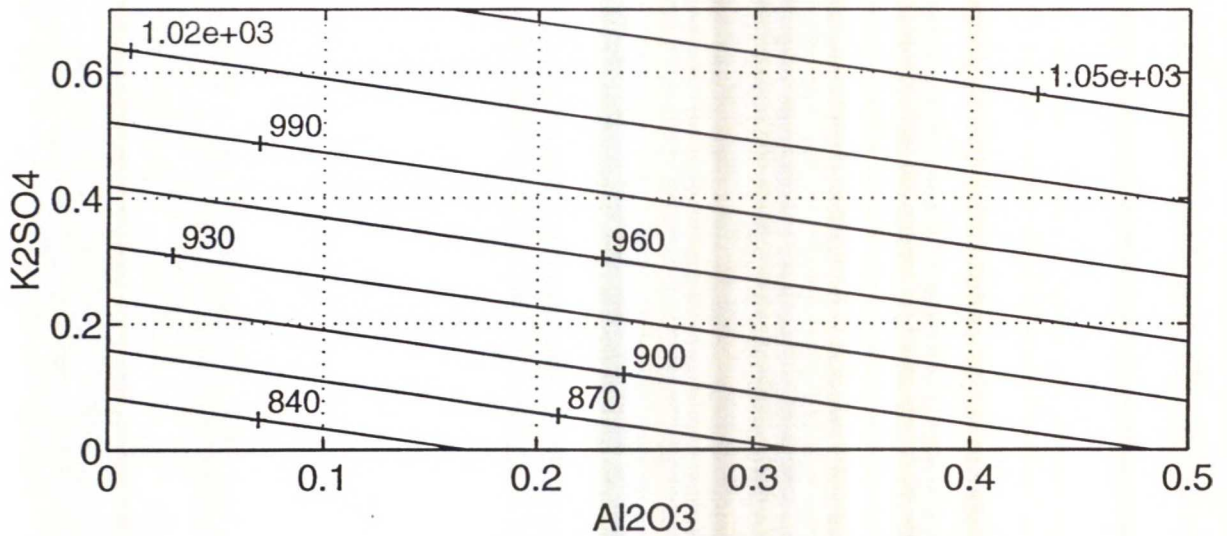
lämpötila, massa A: Nb = 0.3, Mg = 0, Zr = 0



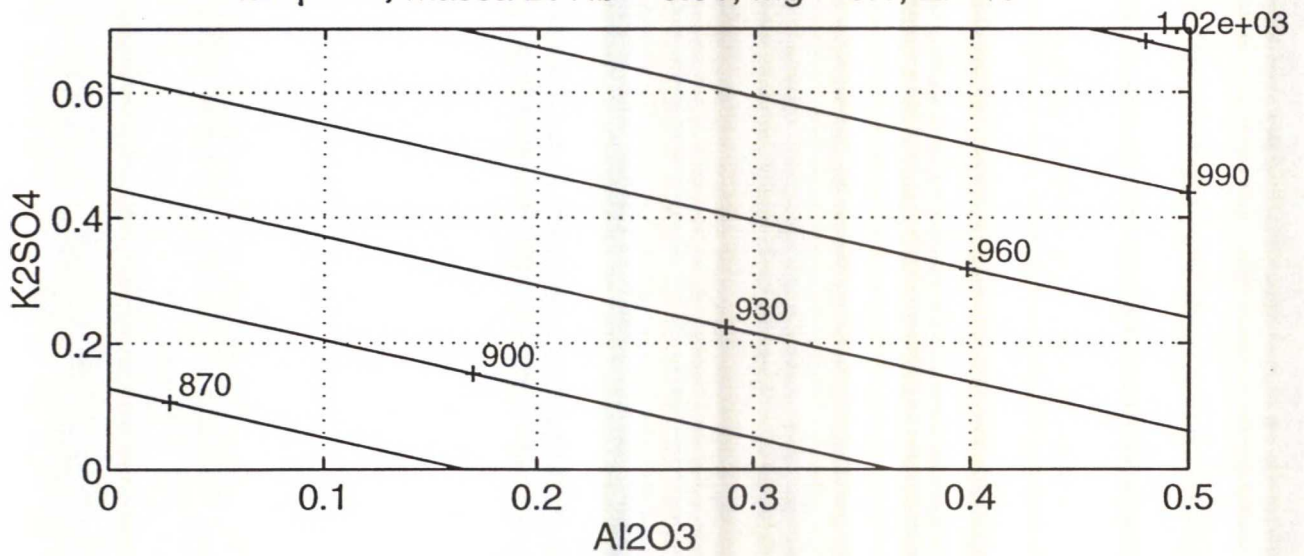
Lämpötilamallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Magnesiumoksidilisäyksen vaikutus kalsinointilämpötilaan

lämpötila, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



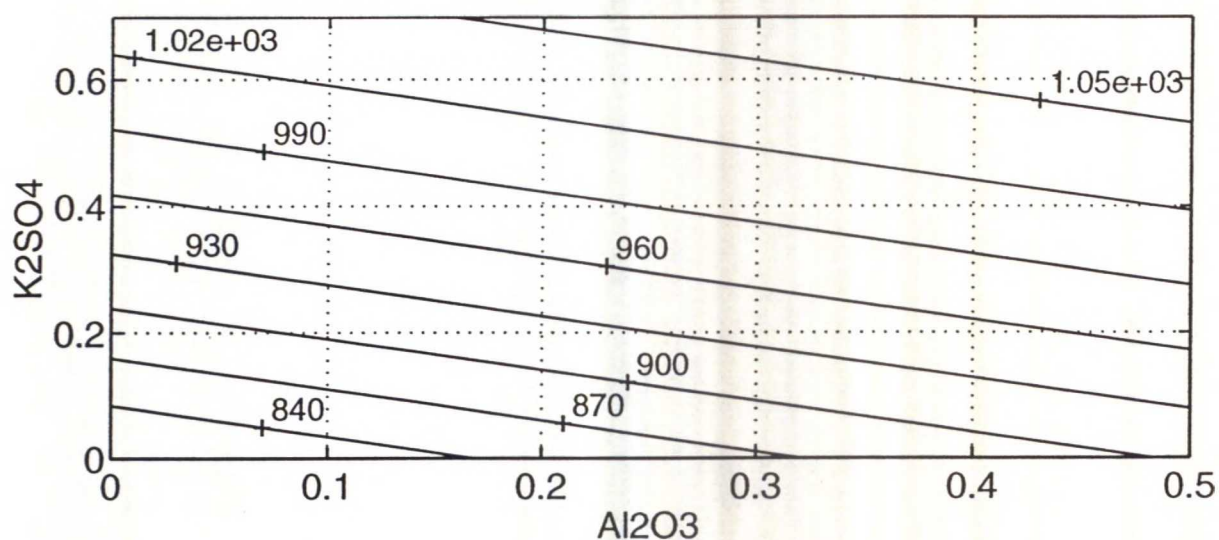
lämpötila, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0.1, Zr = 0



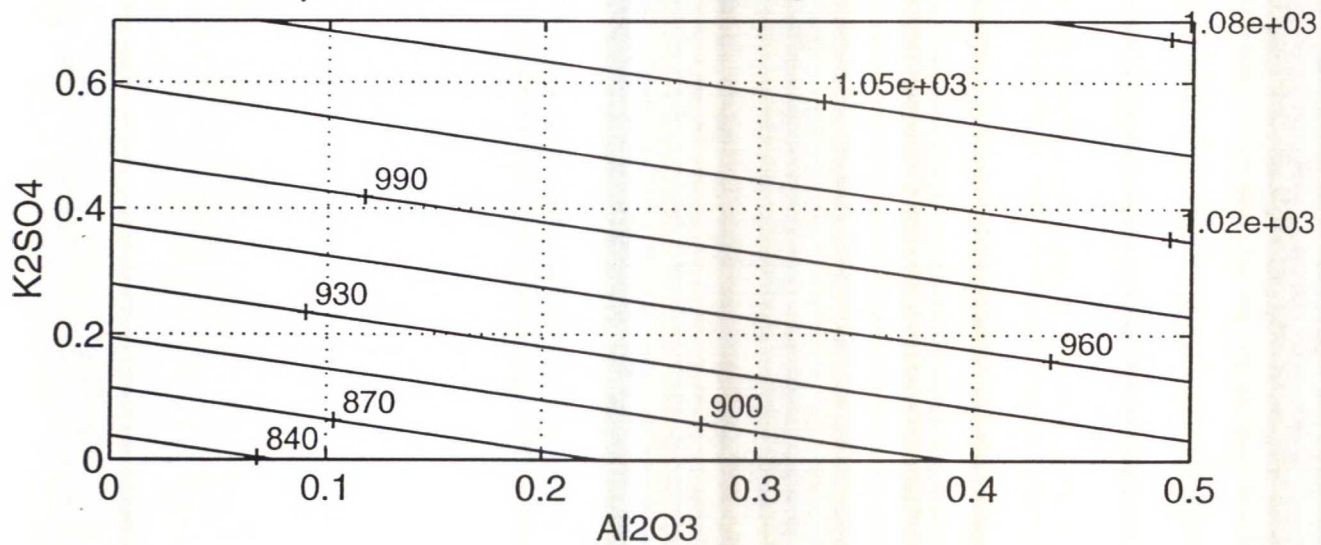
Lämpötilamallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Zirkoniumoksidilisäyksen vaikutus kalsinointilämpötilaan

lämpötila, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



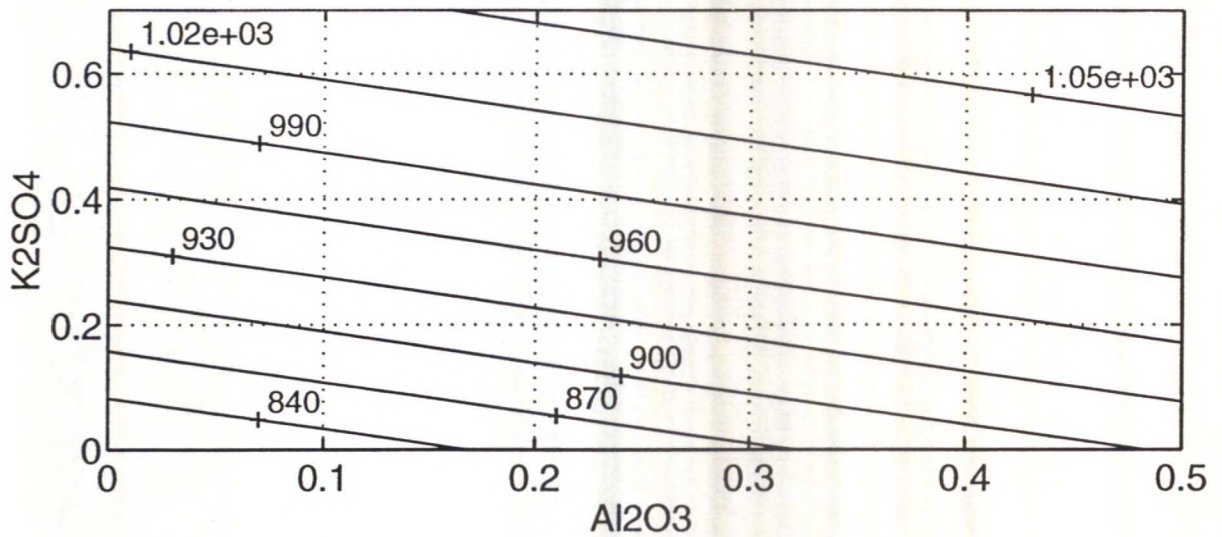
lämpötila, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0.3



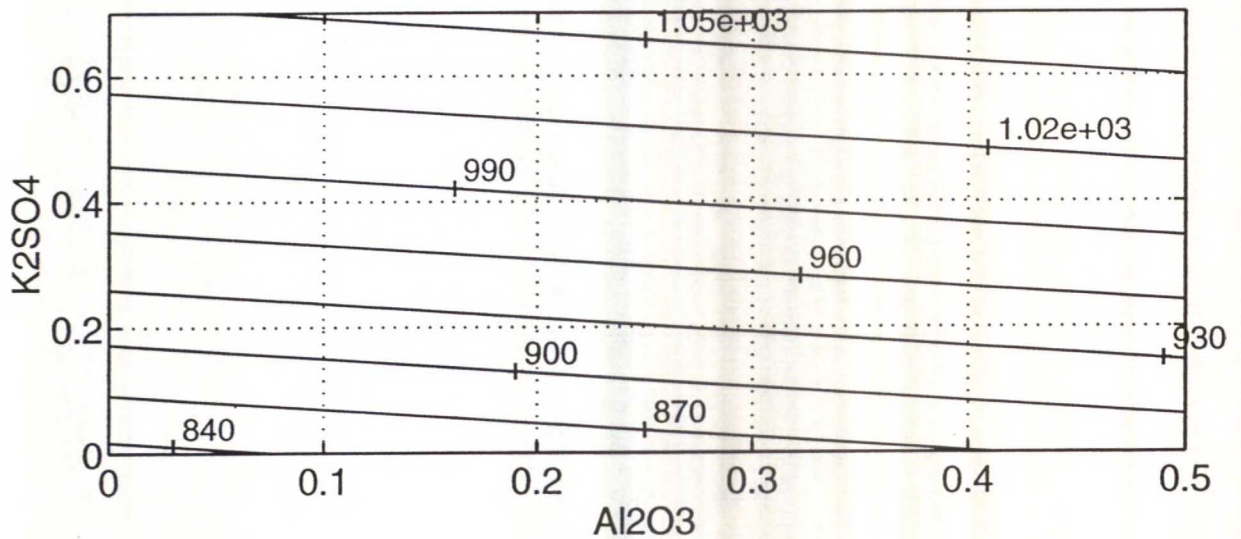
Lämpötilamallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Niobiumlisäyksen vaikutus kalsinoitilämpötilaan

lämpötila, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0

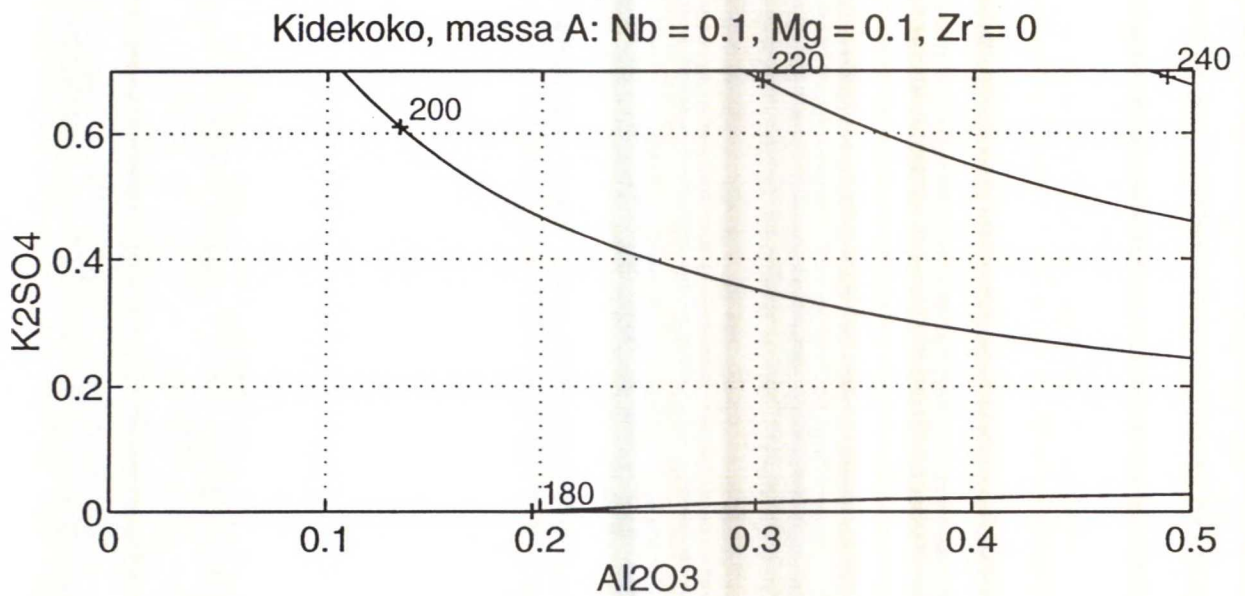
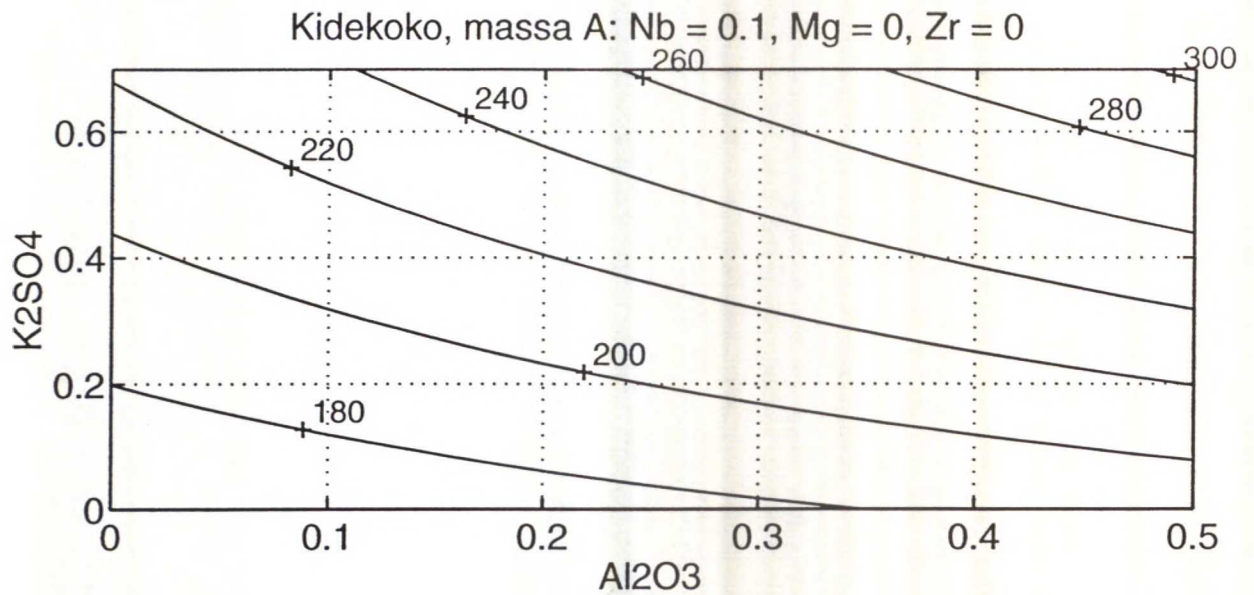


lämpötila, massa B: Nb = 0.2, Mg = 0, Zr = 0



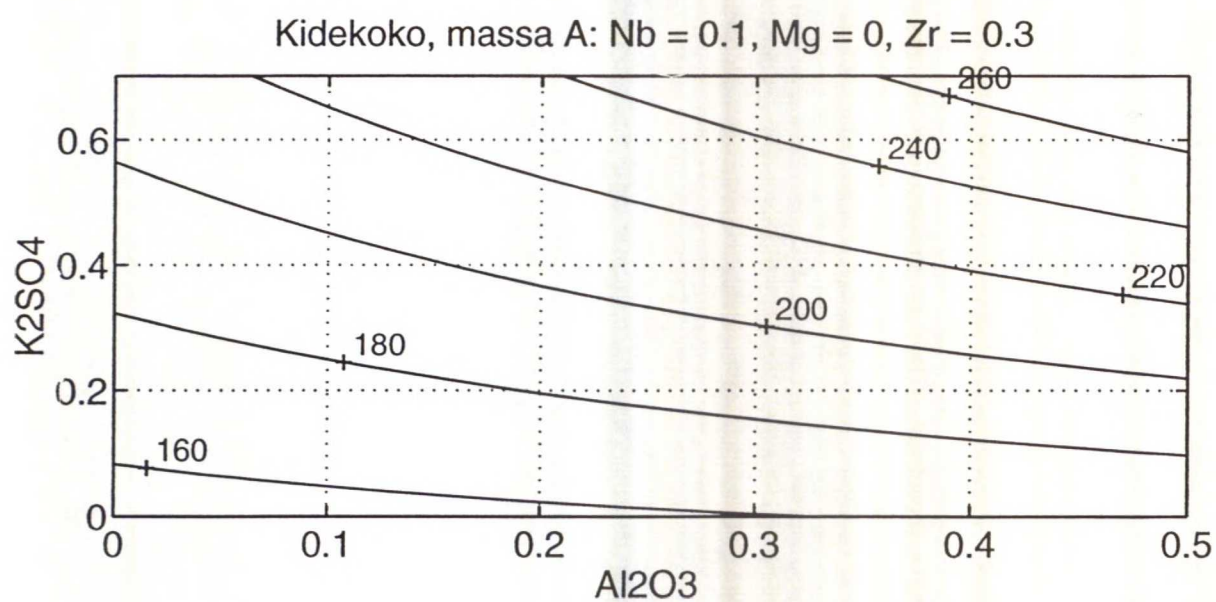
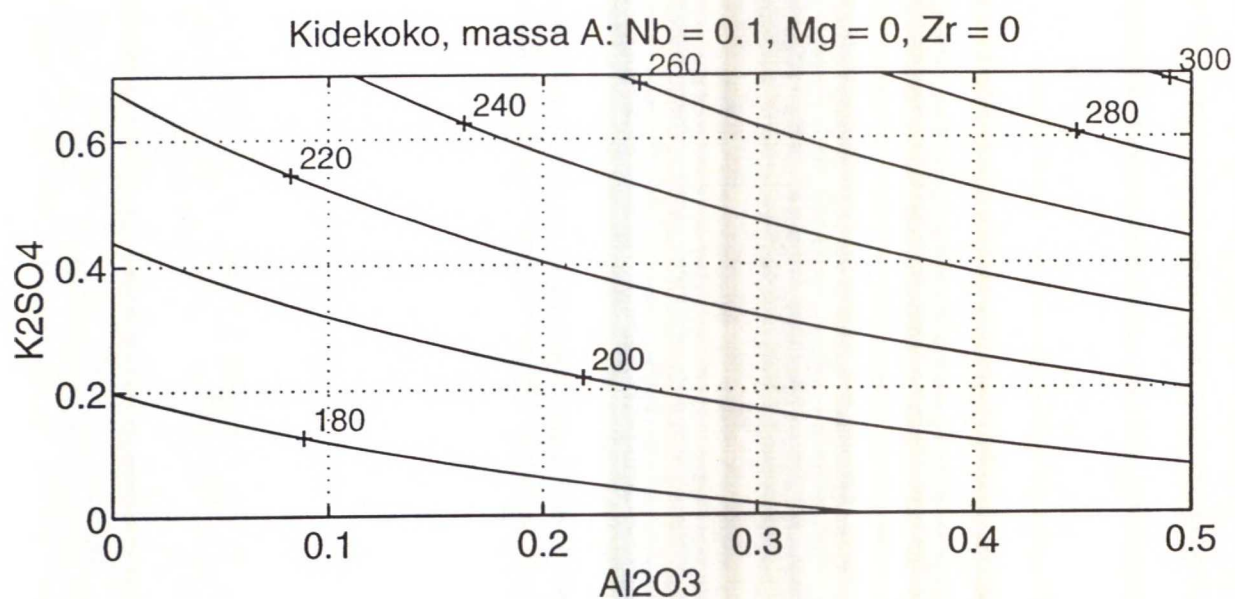
Kidekokomallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Magnesiumoksidilisäyksen vaikutus kidekokoon



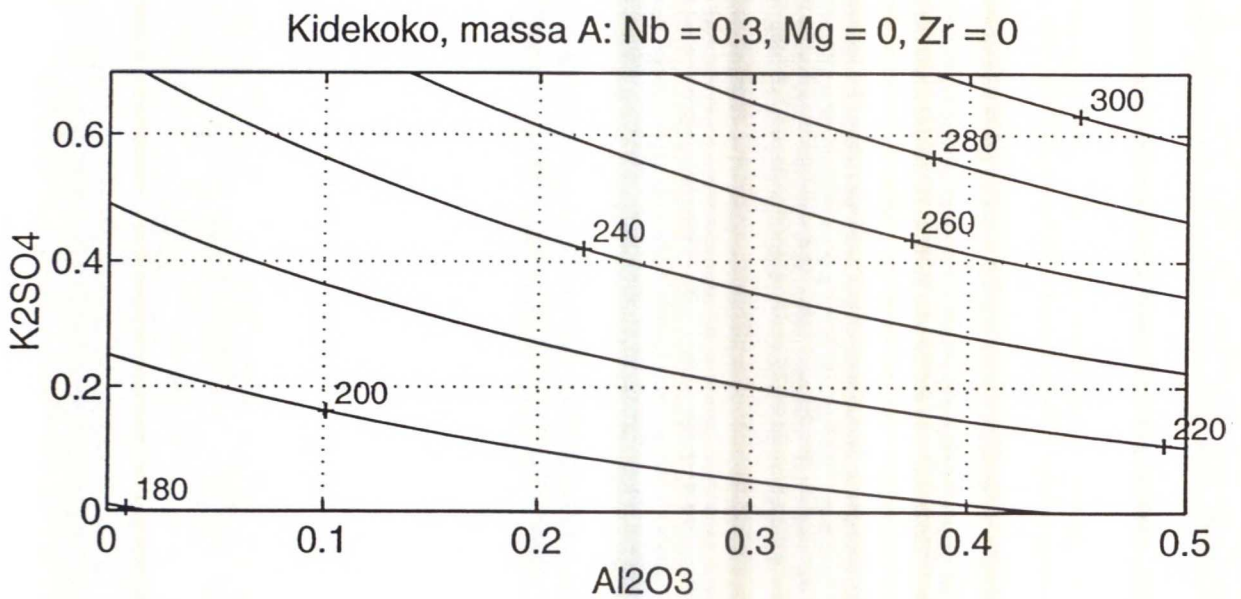
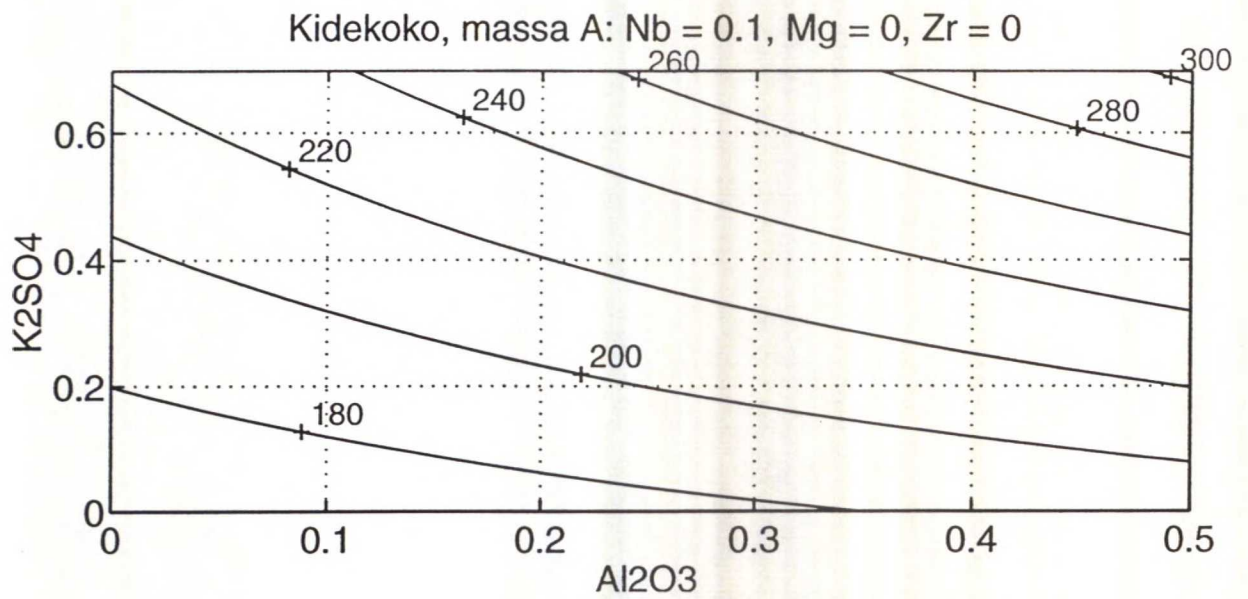
Kidekokomallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Zirkoniumoksidilisäyksen vaikutus kidekokoon



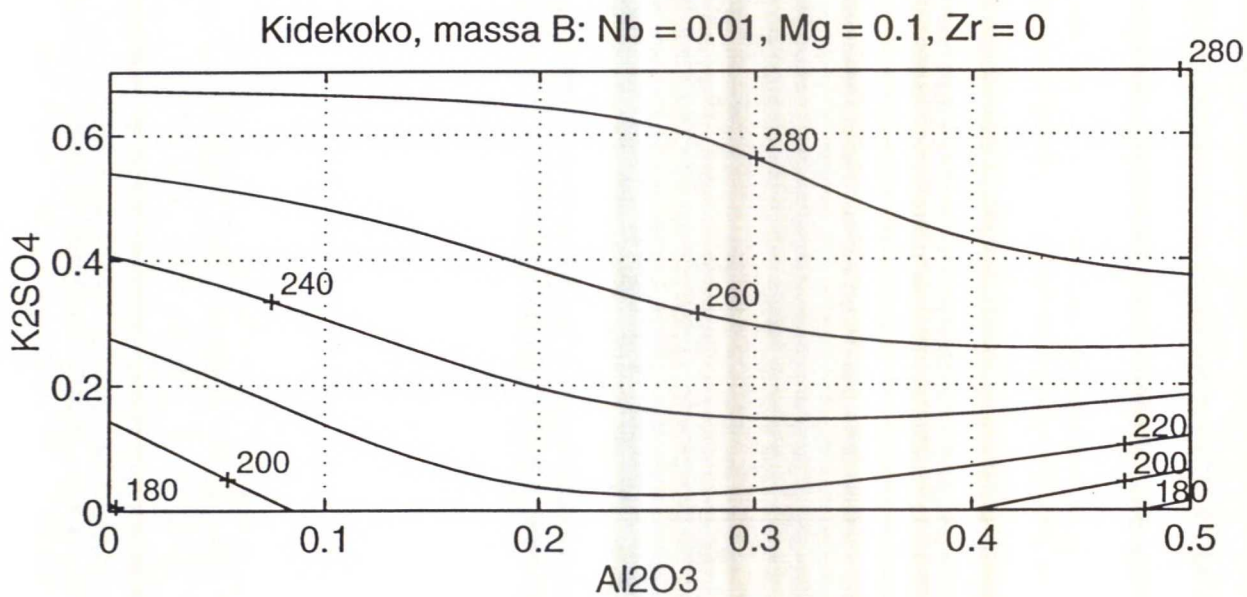
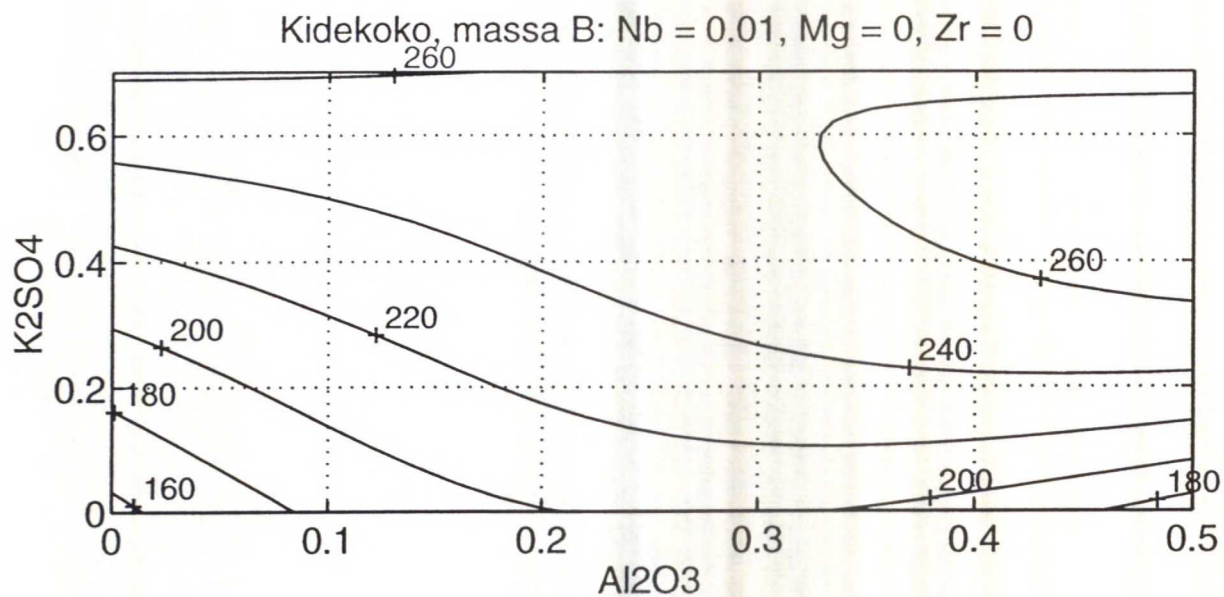
Kidekokomallin kuvaaja menetelmällä A valmistetulle pigmentille

Niobiumlisäyksen vaikutus kidekokoon



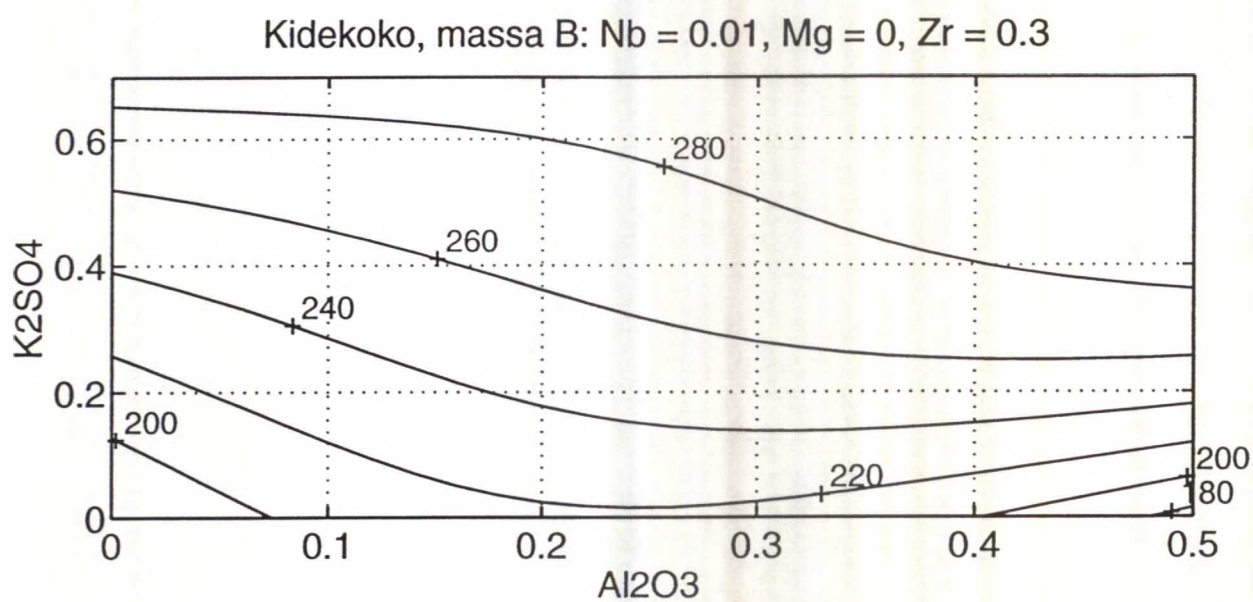
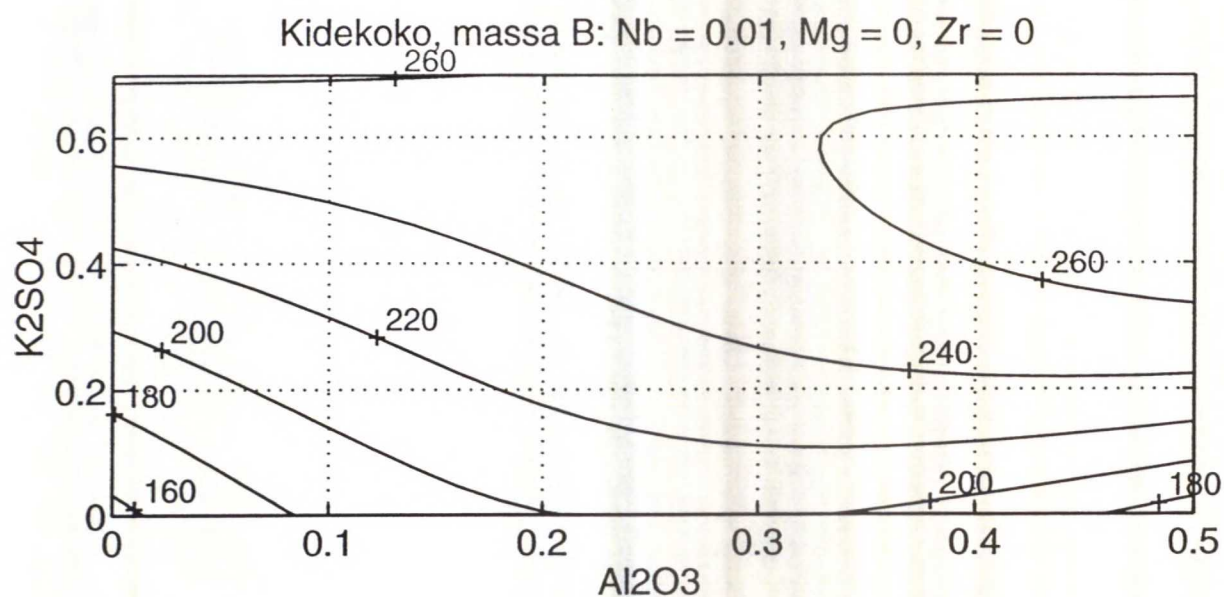
Kidekokomallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Magnesiumoksidilisäyksen vaikutus kidekokoon



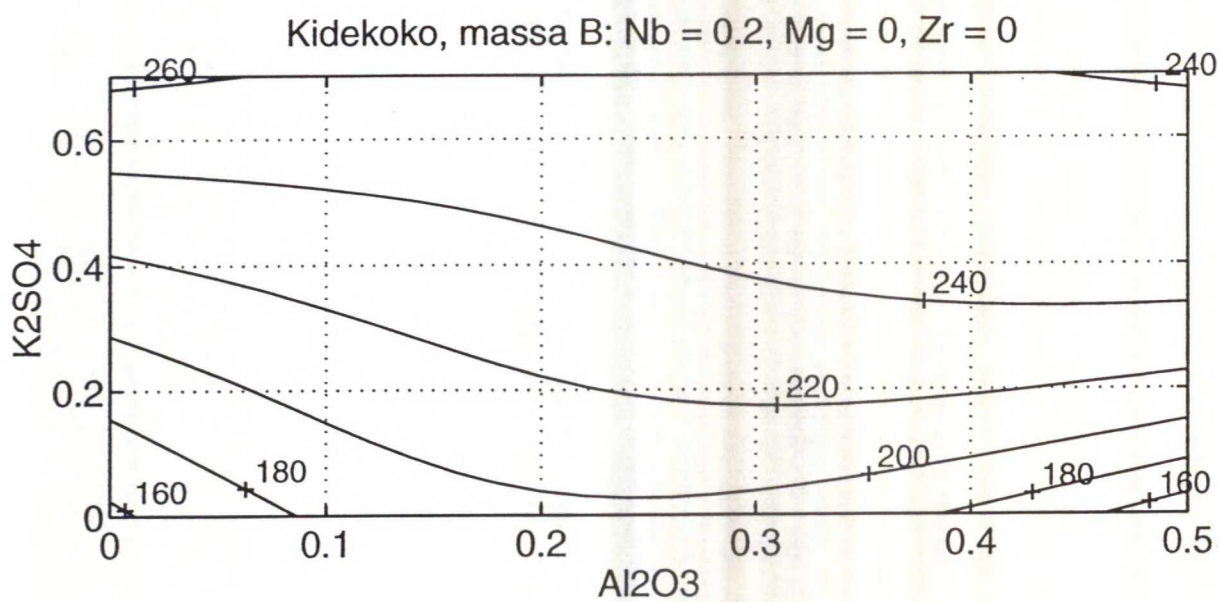
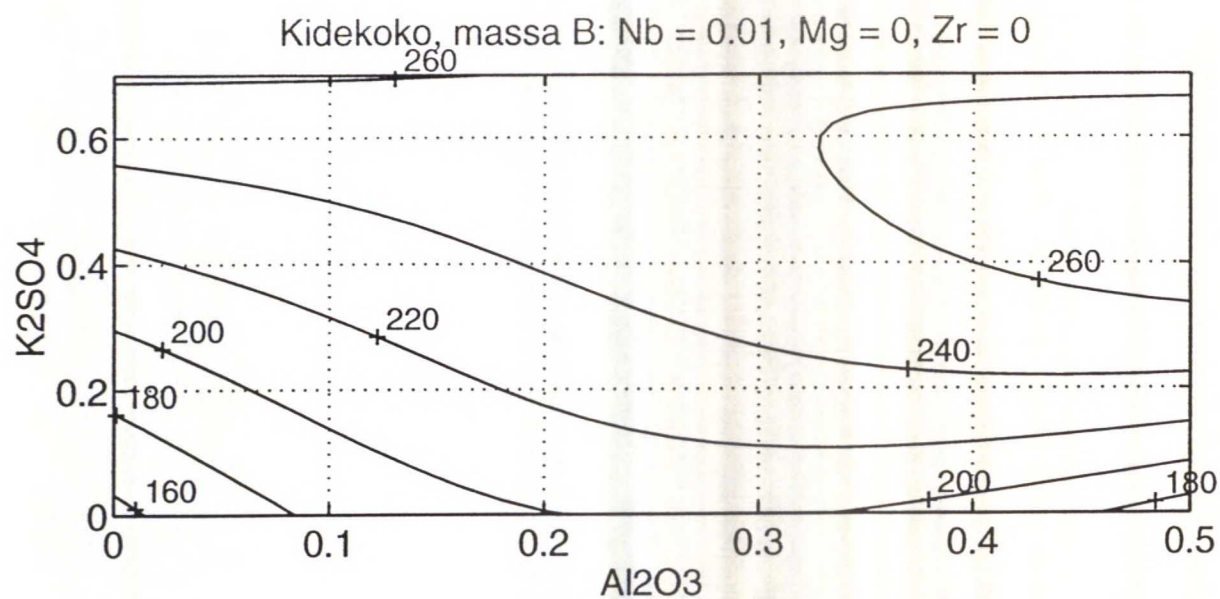
Kidekokomallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Zirkoniumoksidilisäyksen vaikutus kidekokoon



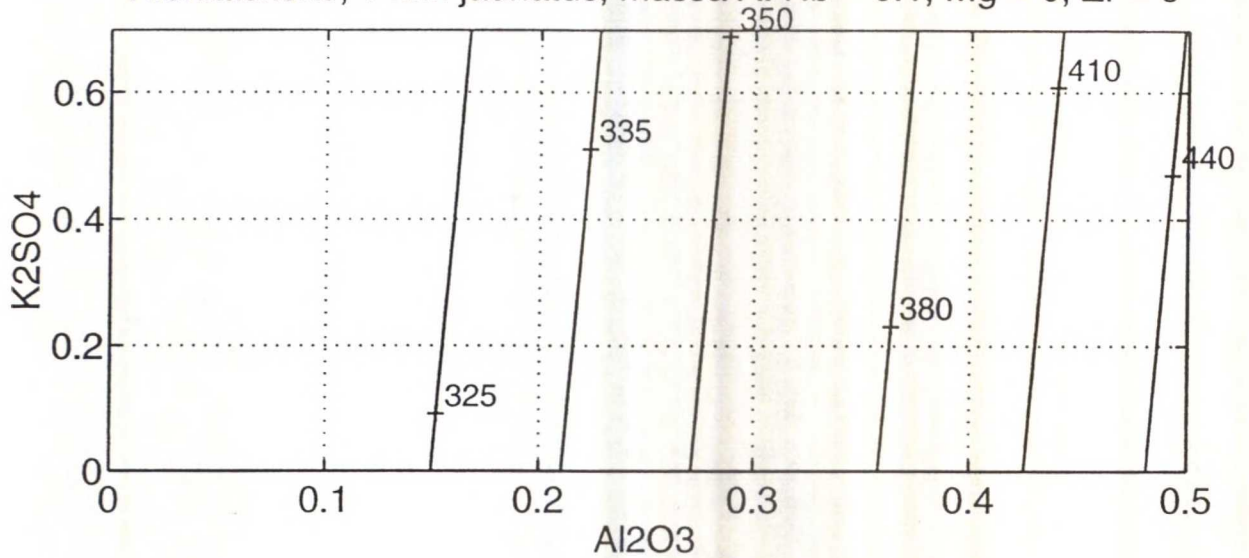
Kidekokomallin kuvaaja menetelmällä B valmistetulle pigmentille

Niobiumlisäyksen vaikutus kidekokoon

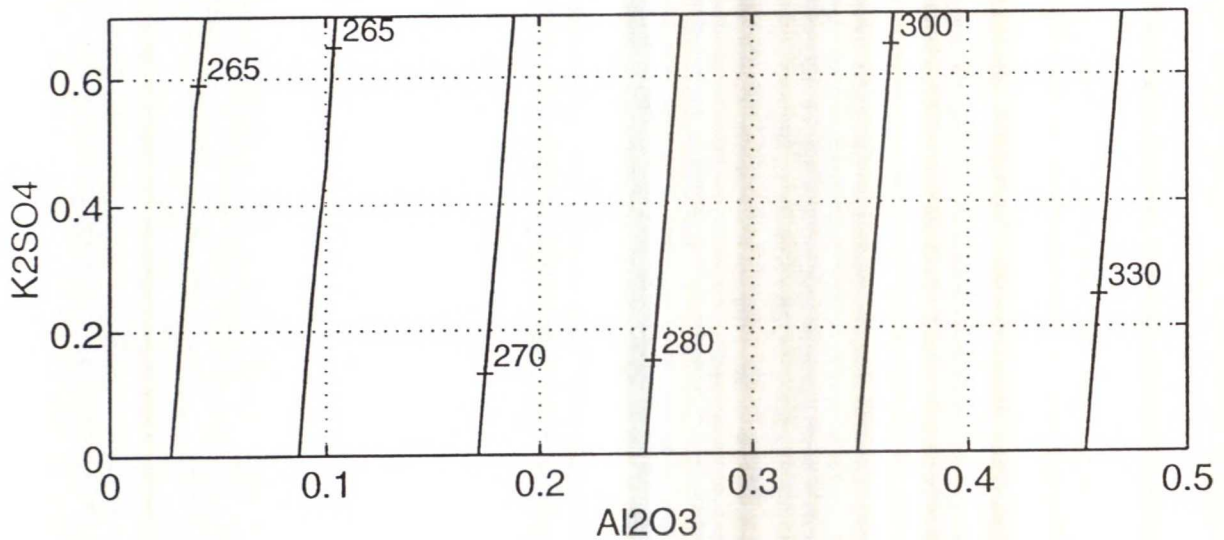


Hiukkaskokomallin kuvaajat menetelmällä A valmistetuille pigmenteille eri jauhatuksilla

Hiukkaskoko, 1 min jauhatus, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0

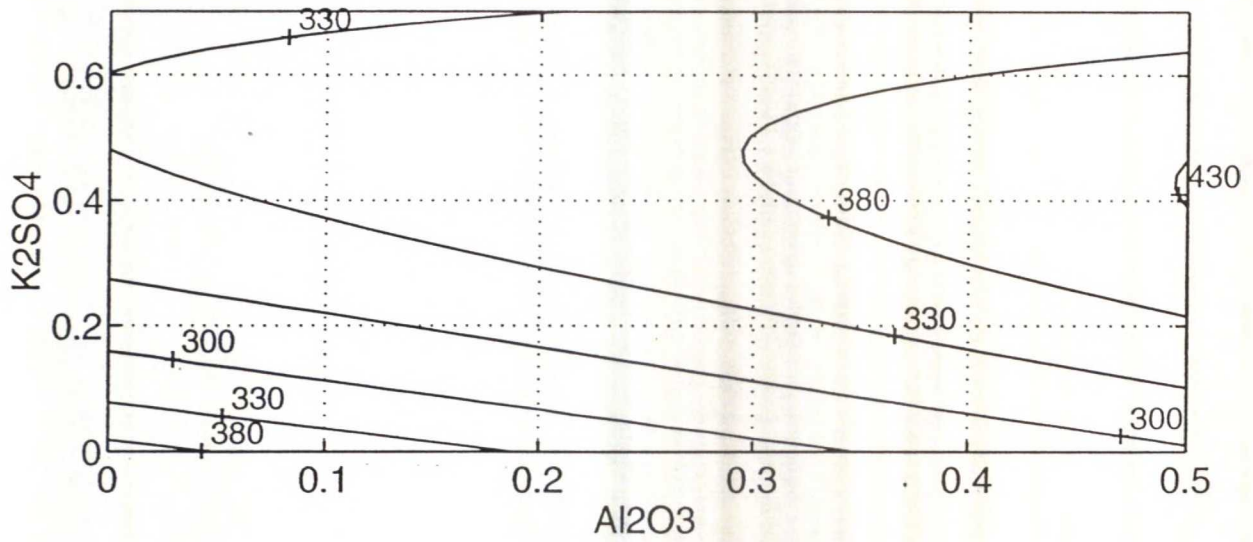


Hiukkaskoko, 4 min jauhatus, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0

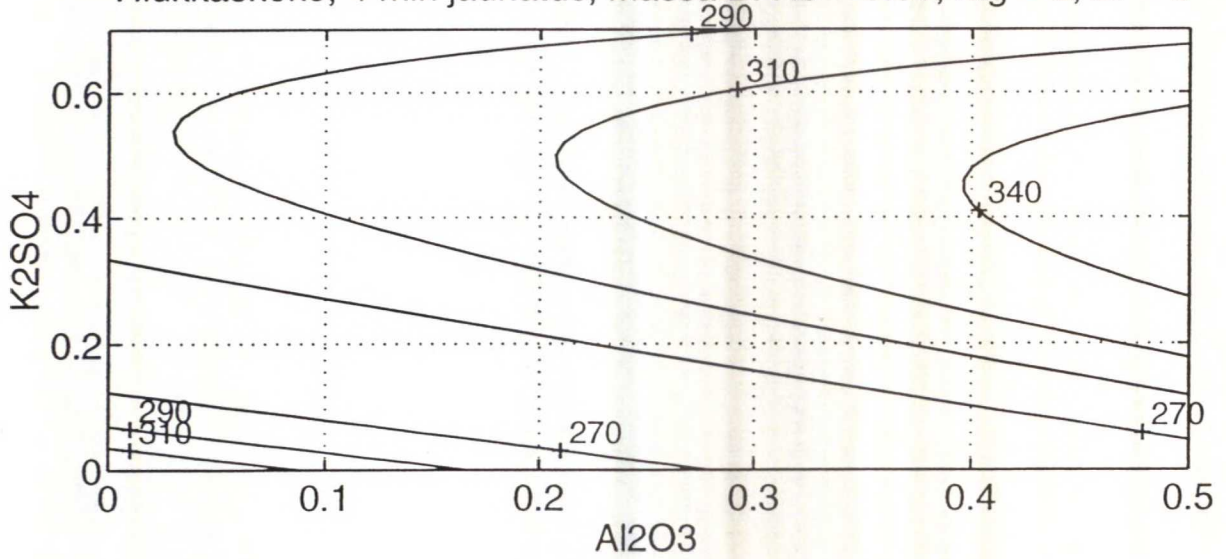


Hiukkaskokomallin kuvaajat menetelmällä B valmistetuille pigmenteille eri jauhatuksilla

Hiukkaskoko, 1 min jauhatus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0

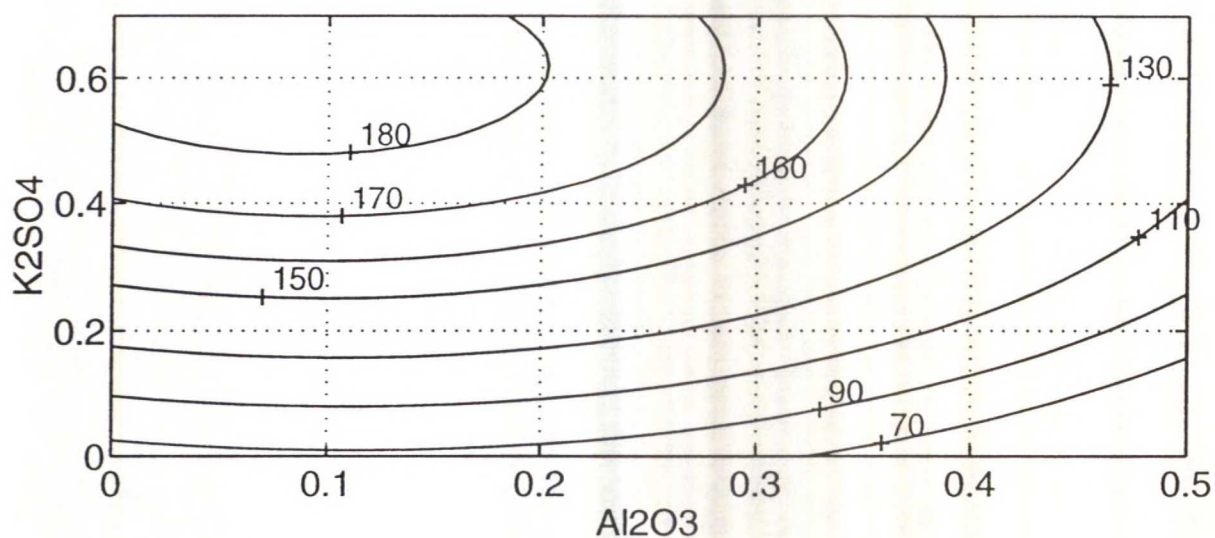


Hiukkaskoko, 4 min jauhatus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0

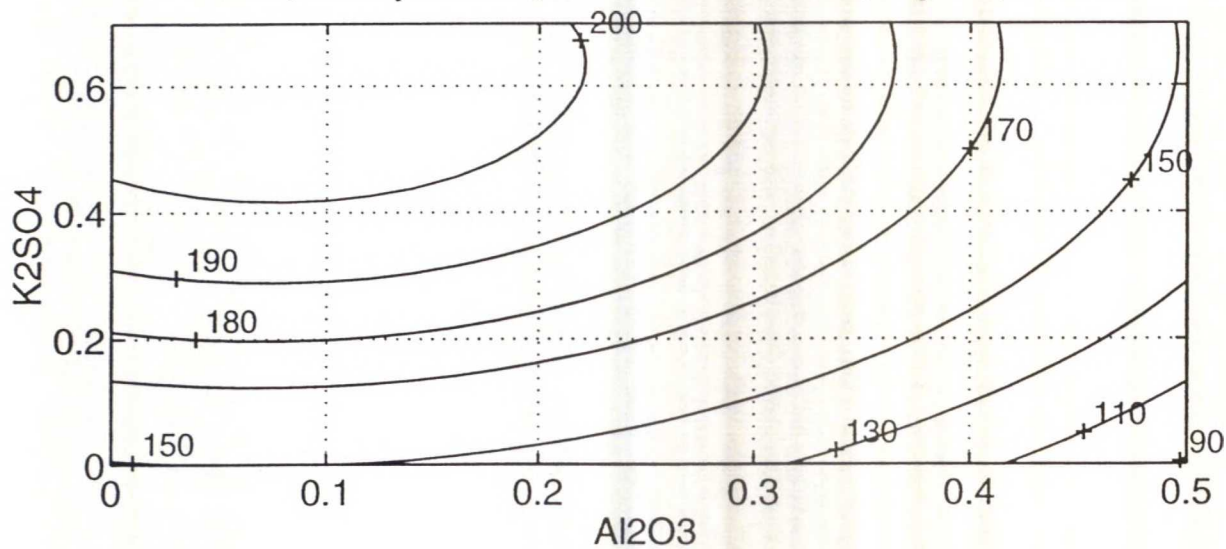


SFM1-mallin kuvaajat menetelmällä A valmistetuille pigmenteille eri jauhatuksilla

SFM1, 1 min jauhatus, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0

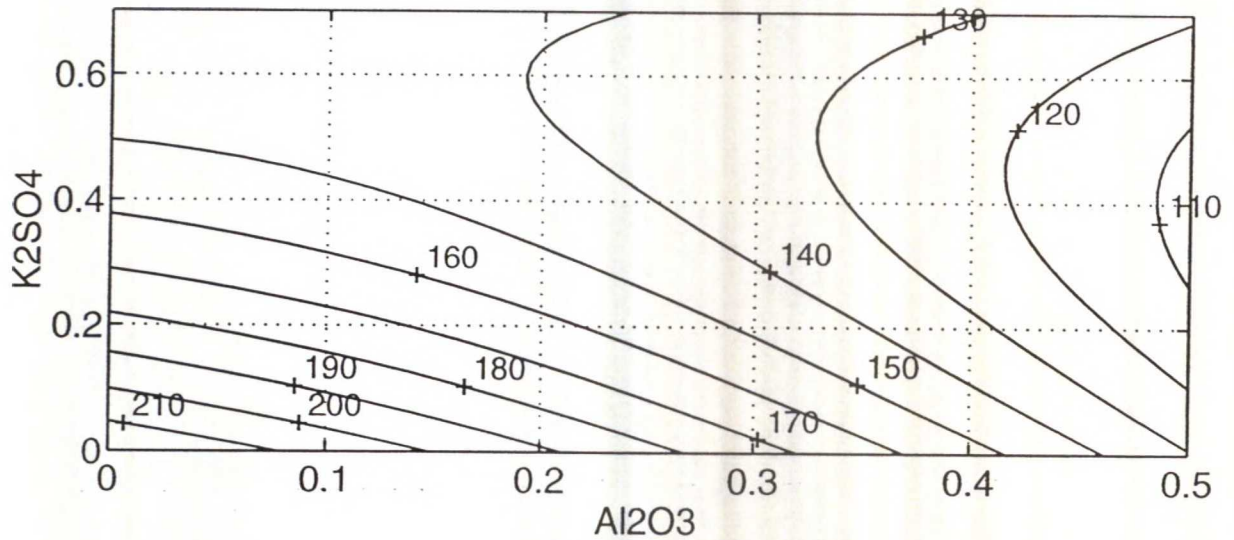


SFM1, 4 min jauhatus, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0

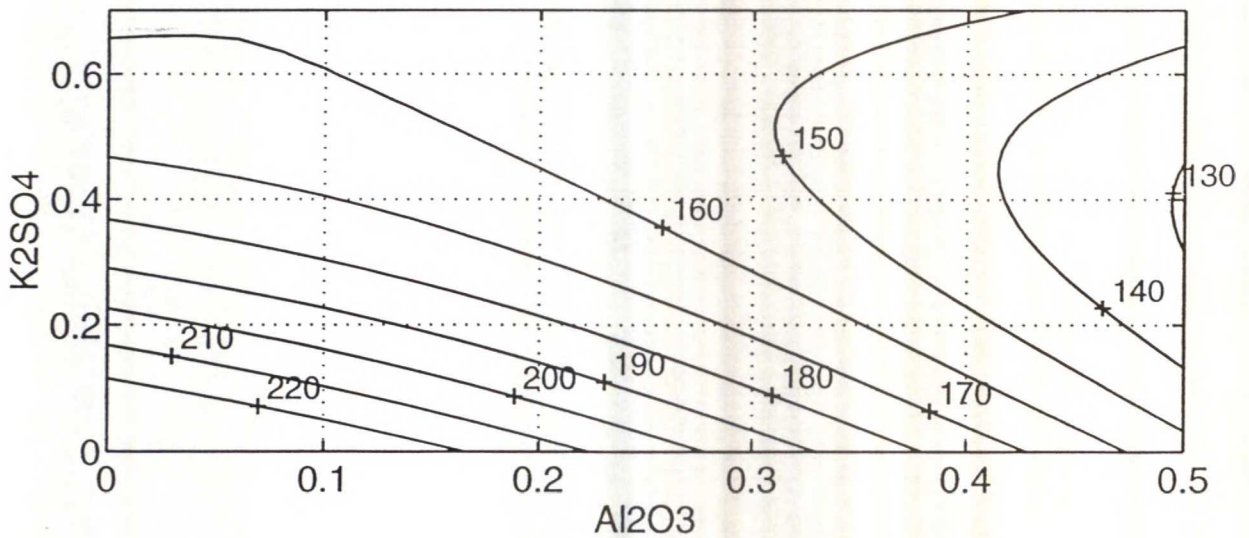


SFM1-mallin kuvaajat menetelmällä B valmistetuille pigmenteille eri jauhatuksilla

SFM1, 1 min jauhatus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0

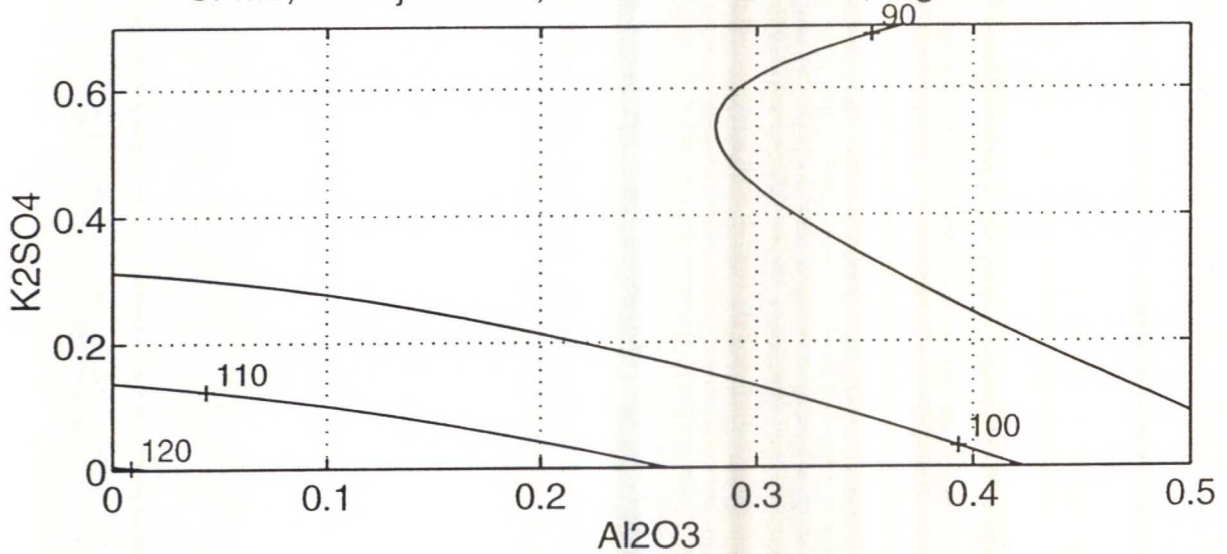


SFM1, 4 min jauhatus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0

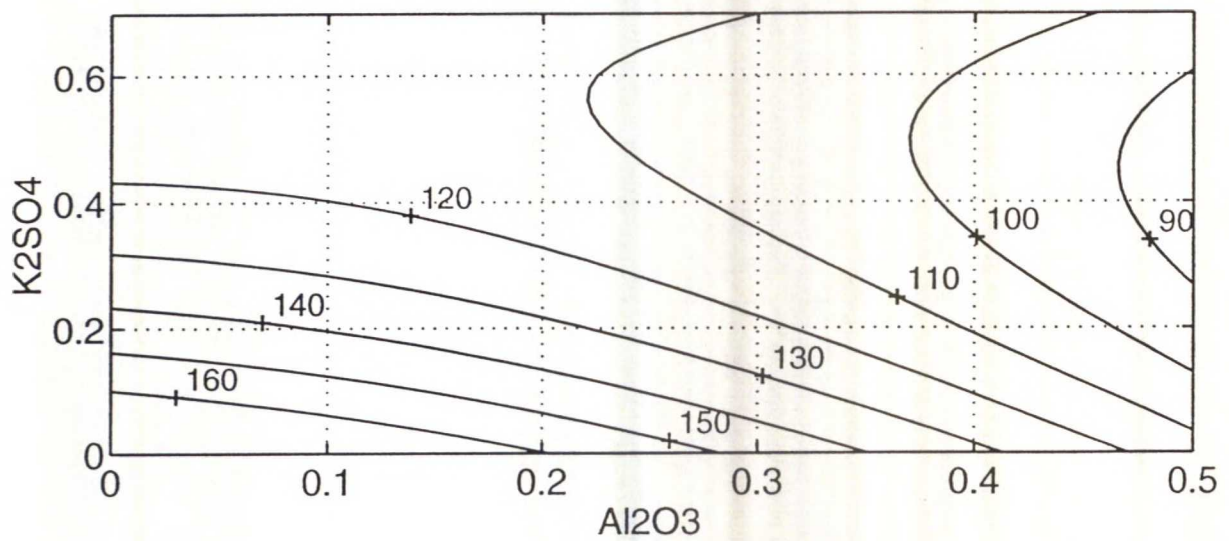


SFM2-mallin kuvaajat menetelmällä A valmistetuille pigmenteille eri jauhatuksilla

SFM2, 1 min jauhatus, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0

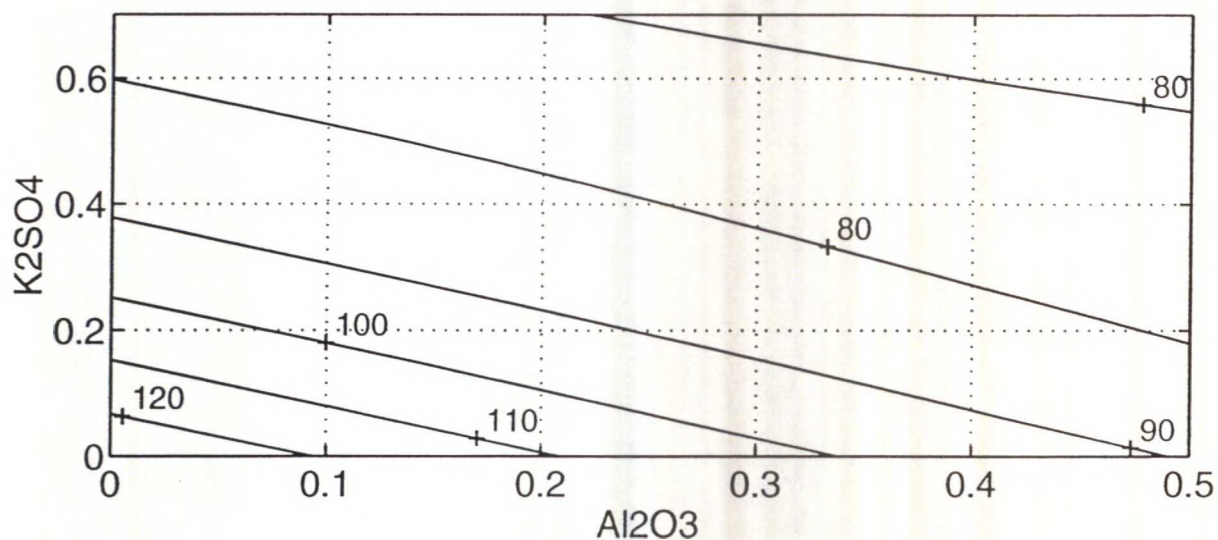


SFM2, 4 min jauhatus, massa A: Nb = 0.1, Mg = 0, Zr = 0

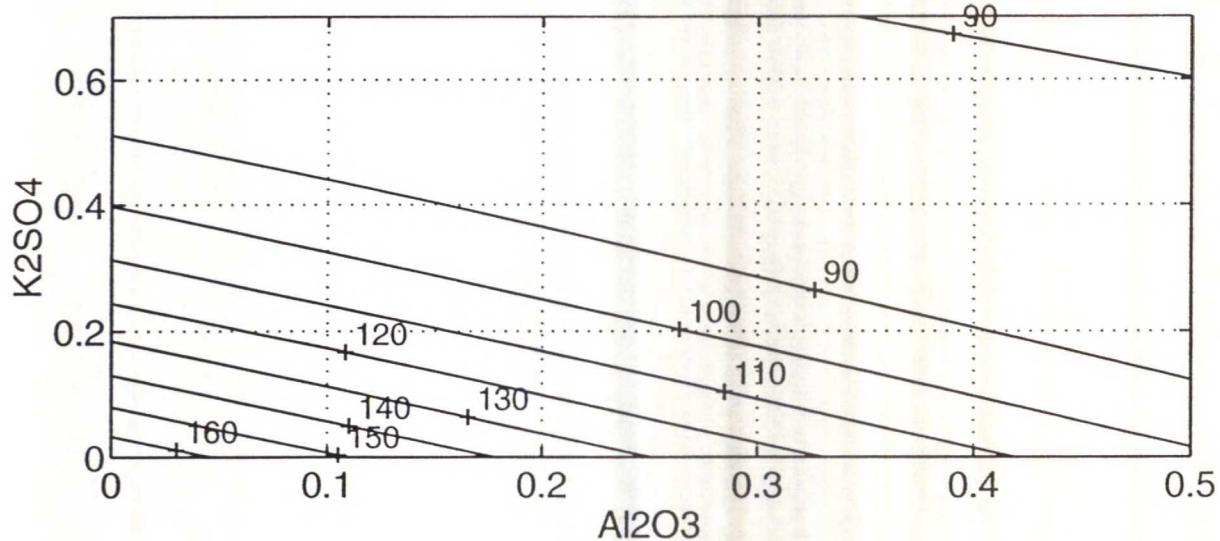


SFM2-mallin kuvaajat menetelmällä B valmistetuille pigmenteille eri jauhatuksilla

SFM2, 1 min jauhatus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



SFM2, 4 min jauhatus, massa B: Nb = 0.01, Mg = 0, Zr = 0



KIRKKAUSMALLIEN MUUTTUJAT JA PARAMETRIT

Kirkkausmalleihin valitut muuttujat sekä niiden painokertoimet ja ristiinvalidoinnilla arvioidut hajonnat eri pohjamassoilla

Muuttuja	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	w	s _w	w	s _w
Nb	-0,0963	0,03	-	-
Al ₂ O ₃	-0,0282	0,03	-	-
MgO	-0,1379	0,03	-0,5438	0,02
K ₂ SO ₄	0,1681	0,04	0,4854	0,02
ZrO ₂	-0,0386	0,03	-	-
Nb·MgO	-	-	-0,0770	0,02
Nb·K ₂ SO ₄	-	-	0,1434	0,02
Nb·ZrO ₂	0,3934	0,02	0,1917	0,03
Al ₂ O ₃ ·MgO	0,5754	0,02	0,2917	0,03
Al ₂ O ₃ ·K ₂ SO ₄	-0,6748	0,02	-0,4637	0,02
Al ₂ O ₃ ·ZrO ₂	-	-	-0,0877	0,03
MgO·K ₂ SO ₄	-	-	-0,2941	0,03
K ₂ SO ₄ ·ZrO ₂	-	-	0,1053	0,02

Kirkkausmallien linkkifunktion kertoimet sekä niille arvioidut hajonnat eri pohjamassoilla

i	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	b _i	s _{hi}	b _i	s _{hi}
0	-0,260	0,02	-0,089	0,04
1	0,828	0,05	0,796	0,07
2	0,130	0,04	0,097	0,02

SÄVYMAALLIEN MUUTTUJAT JA PARAMETRIT

Sävyymalleihin valitut muuttujat sekä niiden painokertoimet ja ristiinvalidoinnilla arvioidut hajonnat eri pohjamassoilla

Muuttuja	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	w	s _w	w	s _w
Al ₂ O ₃	0,2672	0,025	-	-
MgO	-	-	-0,6860	0,025
K ₂ SO ₄	-0,7004	0,018	0,2678	0,047
ZrO ₂	-	-	-0,2708	0,030
Nb·Al ₂ O ₃	-0,1455	0,021	-0,3649	0,035
Nb·ZrO ₂	-0,3810	0,019	-0,3386	0,025
Al ₂ O ₃ ·MgO	0,1289	0,020	0,1649	0,036
Al ₂ O ₃ ·K ₂ SO ₄	0,3213	0,024	-0,2386	0,033
Al ₂ O ₃ ·ZrO ₂	-0,1942	0,019	-0,2292	0,034
MgO·K ₂ SO ₄	0,3379	0,020	-	-

Sävyymallien linkkifunktion kertoimet sekä niille arvioidut hajonnat eri pohjamassoilla

i	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	b _i	s _{bi}	b _i	s _{bi}
0	-0,053	0,059	-0,197	0,038
1	0,880	0,021	0,993	0,035
2	0,065	0,051	0,199	0,027

KALSINOINTILÄMPÖTILAMALLIEN MUUTTUJAT JA PARAMETRIT

Lämpötilamalleihin valitut muuttujat sekä niiden painokertoimet ja ristiinvalidoinnilla arvioidut hajonnat eri pohjamassoilla

Muuttuja	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	w	s _w	w	s _w
Al ₂ O ₃	0,3861	0,022	0,3588	0,013
MgO	-0,2561	0,011	-0,4502	0,012
K ₂ SO ₄	0,6881	0,018	0,7667	0,008
Nb-Al ₂ O ₃	-	-	-0,1439	0,009
Al ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃	0,3296	0,013	-	-
Al ₂ O ₃ ·MgO	-	-	-0,0491	0,008
Al ₂ O ₃ ·K ₂ SO ₄	-0,1176	0,008	-	-
MgO·ZrO ₂	-	-	-0,0879	0,009
K ₂ SO ₄ ·K ₂ SO ₄	-0,4104	0,014	-	-
MgO·K ₂ SO ₄	-	-	-0,2236	0,009
ZrO ₂ ·ZrO ₂	0,1451	0,014	-	-

Lämpötilamallien linkkifunktion kertoimet sekä niille arvioidut hajonnat eri pohjamassoilla

i	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	b _i	s _{bi}	b _i	s _{bi}
0	-0,342	0,021	0,090	0,014
1	1,110	0,042	1,025	0,025
2	0,336	0,024	-0,091	0,009

KIDEKOKOMALLIEN MUUTTUJAT JA PARAMETRIT

Kidekokomalleihin valitut muuttujat sekä niiden painokertoimet ja ristiinvalidoinnilla arvioitujen hajonnat eri pohjamassoilla

Muuttuja	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	w	s _w	w	s _w
Nb	-	-	-0,1127	0,018
Al ₂ O ₃	0,5767	0,016	0,1551	0,019
MgO	-0,3085	0,021	-	-
K ₂ SO ₄	0,5791	0,025	0,9275	0,007
ZrO ₂	-0,1485	0,021	-	-
Nb·Al ₂ O ₃	-	-	-0,1958	0,011
Nb·ZrO ₂	-0,2132	0,021	-	-
Al ₂ O ₃ ·MgO	-0,2015	0,022	-	-
Al ₂ O ₃ ·K ₂ SO ₄	0,2324	0,019	-0,1084	0,015
Al ₂ O ₃ ·ZrO ₂	-0,0832	0,024	-	-
MgO·K ₂ SO ₄	-0,2300	0,022	-	-
MgO·ZrO ₂	0,1223	0,025	-0,2302	0,012

Kidekokomallien linkkifunktion kertoimet sekä niille arvioitujen hajonnat eri pohjamassoilla

i	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	b _i	s _{bi}	b _i	s _{bi}
0	0,037	0,015	-0,004	0,013
1	0,658	0,083	0,831	0,027
2	0	0	0	0

HIUKKASKOKOMALLIEN MUUTTUJAT JA PARAMETRIT

Hiukkaskokomalleihin valitut muuttujat sekä niiden painokertoimet ja ristiinvalidoinnilla arvioitujen hajonnat eri pohjamassoilla

Muuttuja	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	w	s_w	w	s_w
Nb	0,0123	0,024	-	-
Al ₂ O ₃	0,9921	0,004	0,4374	0,028
MgO	-0,1084	0,021	-	-
K ₂ SO ₄	-0,0210	0,024	0,5883	0,066
ZrO ₂	-0,0577	0,031	-	-
Nb·Al ₂ O ₃	-	-	-0,1964	0,032
K ₂ SO ₄ ·K ₂ SO ₄	-	-	-0,4373	0,093
Nb·ZrO ₂	-	-	-0,1788	0,060
Al ₂ O ₃ ·K ₂ SO ₄	-	-	-0,2336	0,081
MgO·K ₂ SO ₄	-	-	0,1742	0,069
ZrO ₂ ·ZrO ₂	-	-	0,3404	0,072

Hiukkaskokomallien linkkifunktion kertoimet sekä niille arvioitujen hajonnat eri pohjamassoilla

i	Pohjamassa A		Pohjamassa B	
	b_i	s_{bi}	b_i	s_{bi}
0	-0,737	0,060	-0,225	0,048
1	1,004	0,080	1,770	0,163
2	0,756	0,062	0,470	0,056

SFM-MALLIEN MUUTTUJAT JA PARAMETRIT

SFM-malleihin valitut muuttujat sekä niiden painokertoimet ja hajonnat pohjamassalla A*)

Muuttuja	Ensimmäinen dimensio		Toinen dimensio	
	w	s _w	w	s _w
Nb	0,0379	0,013	-0,0587	0,019
Al ₂ O ₃	-0,9882	0,003	0,3316	0,025
MgO	0,0565	0,016	0,0190	0,019
K ₂ SO ₄	0,1335	0,017	0,9395	0,013
ZrO ₂	0,0323	0,018	0,0595	0,019

SFM-malleihin valitut muuttujat sekä niiden painokertoimet ja hajonnat pohjamassalla B*)

Muuttuja	Ensimmäinen dimensio		Toinen dimensio	
	w	s _w	w	s _w
Nb	0,0798	0,012	-0,2982	0,051
Al ₂ O ₃	-0,6343	0,030	0,9435	0,125
MgO	0,0894	0,015	-0,1178	0,138
K ₂ SO ₄	-0,7549	0,026	0,0517	0,209
ZrO ₂	0,1156	0,016	0,0654	0,060

SFM-mallien linkkifunktion kertoimet sekä niille arvioitut hajonnat pohjamassalla A*)

i	Ensimmäinen dimensio		Toinen dimensio	
	b _i	s _{bi}	b _i	s _{bi}
0	0,242	0,026	0,298	0,029
1	0,414	0,033	0,514	0,037
2	-0,247	0,027	-0,317	0,027

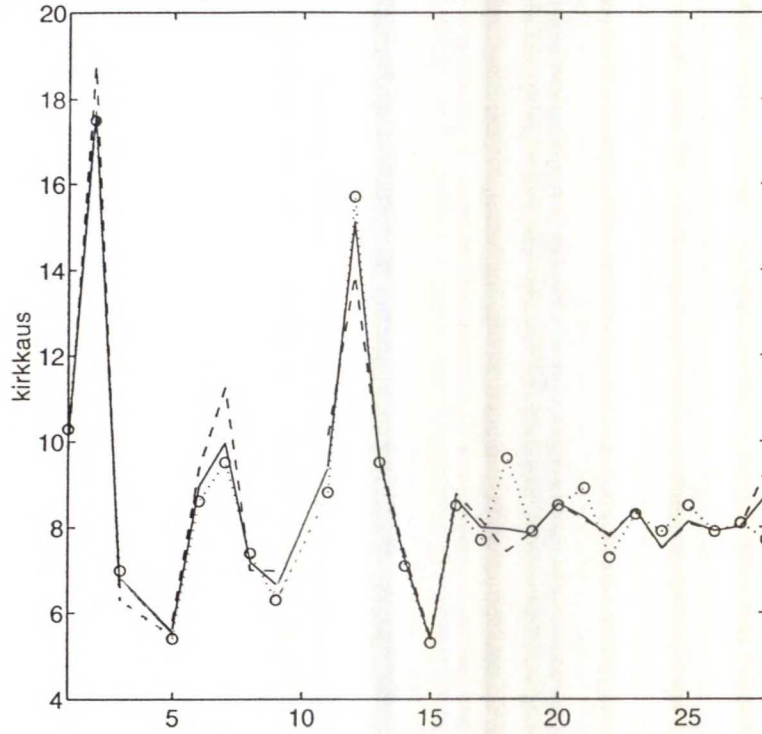
SFM-mallien linkkifunktion kertoimet sekä niille arvioitut hajonnat pohjamassalla B*)

i	Ensimmäinen dimensio		Toinen dimensio	
	b _i	s _{bi}	b _i	s _{bi}
0	-0,186	0,024	0,231	0,075
1	0,285	0,057	-0,169	0,050
2	0,198	0,025	-0,242	0,078

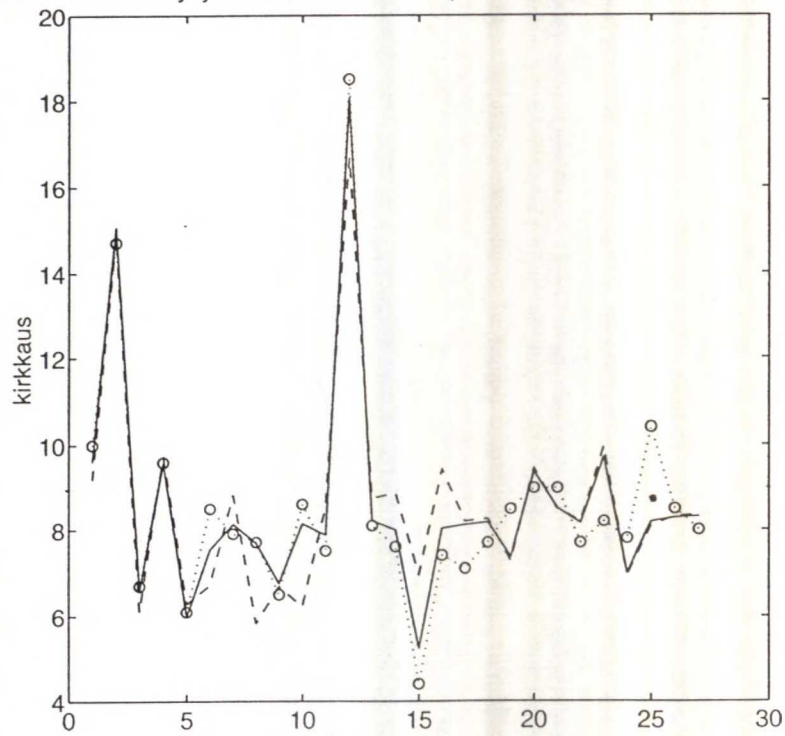
*) Painokertoimien ja linkkifunktion kertoimien hajonnat s_w ja s_{bi} on arvioitu ristiinvalidoinnilla.

Kirkkausmallien sovitukset mittaus tuloksiin sekä tarkistus ristiinvaldoinnilla

Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle A (... data, - sovitus, -- ristiinvaldointi)

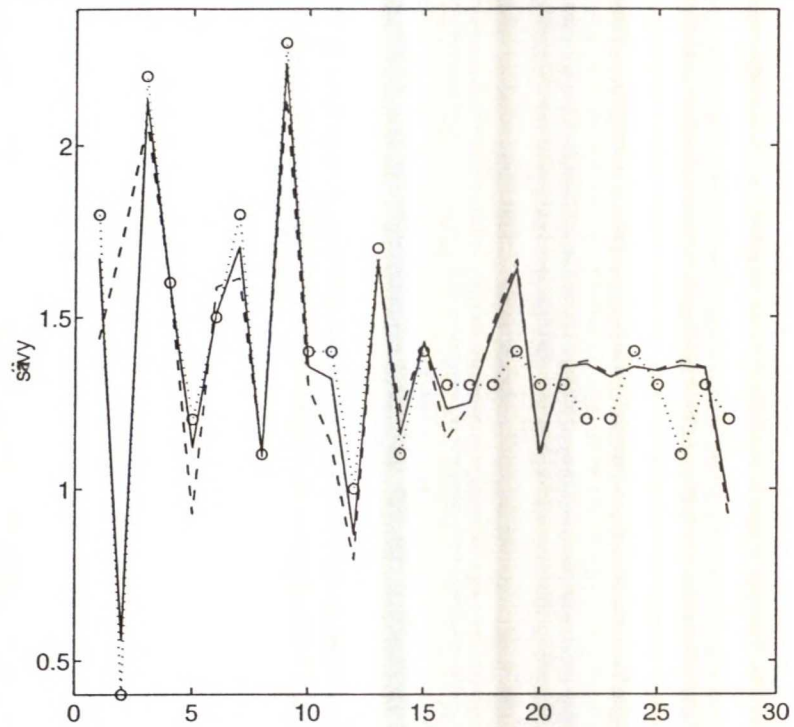


Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle B (... data, - sovitus, -- ristiinvaldointi)

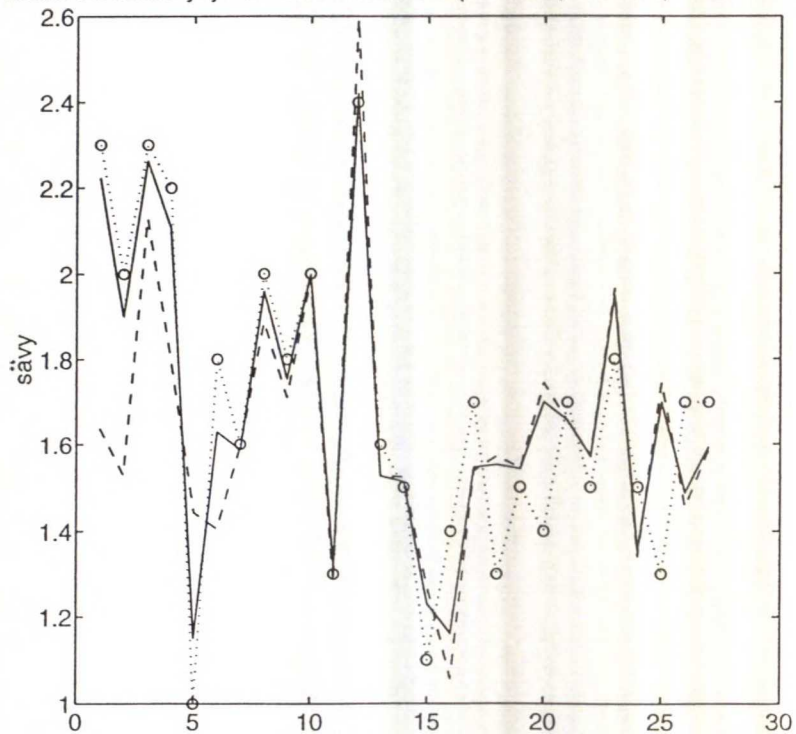


Sävymallien sovitus mittaustuloksiin sekä tarkistus ristiinvalidoinnilla

Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle A (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

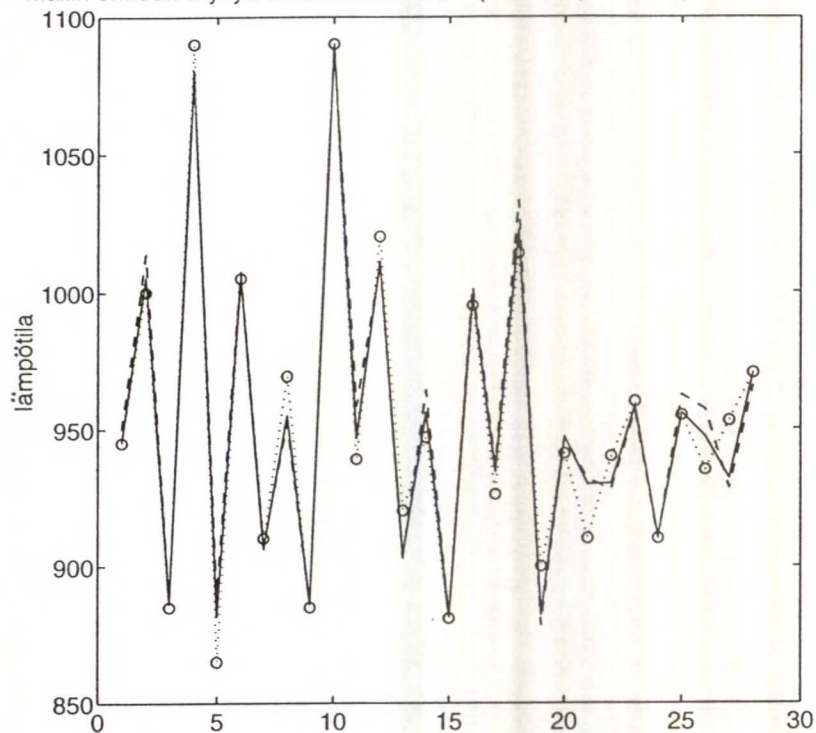


Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle B (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

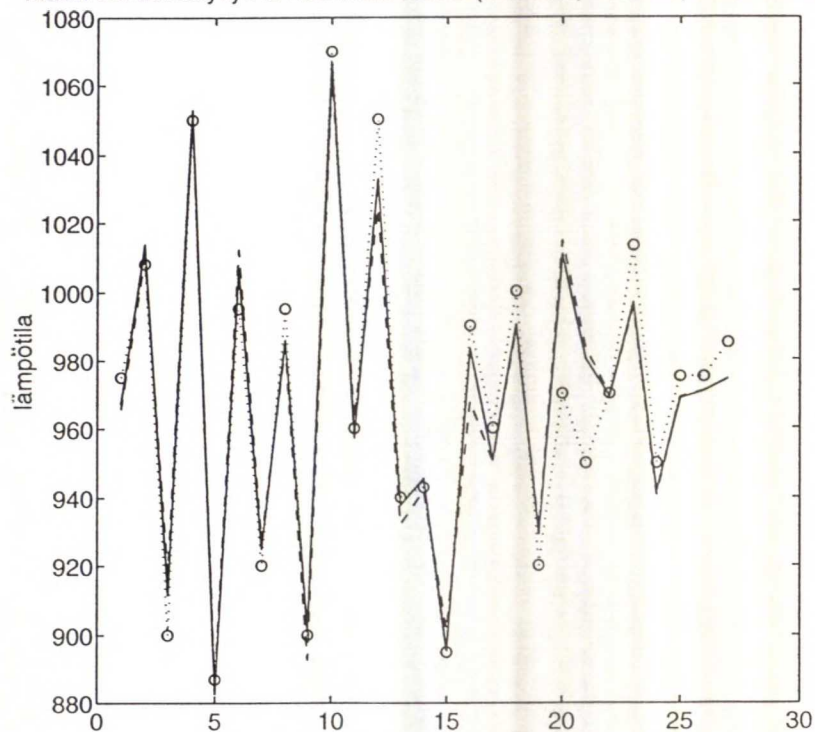


Lämpötilamallien sovitukset mittaus tuloksiin sekä tarkistus ristiinvalidoinnilla

Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle A (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

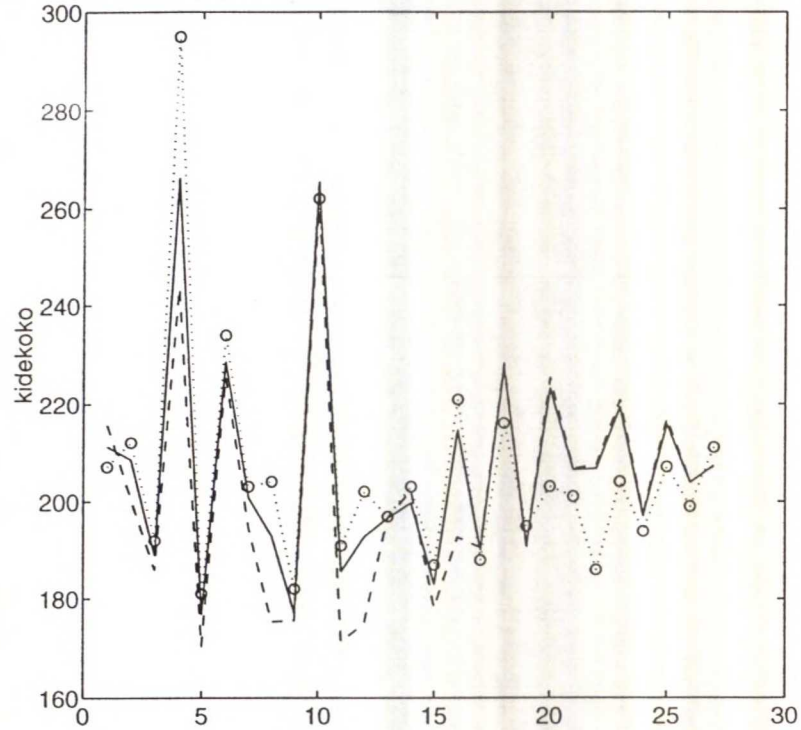


Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle B (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

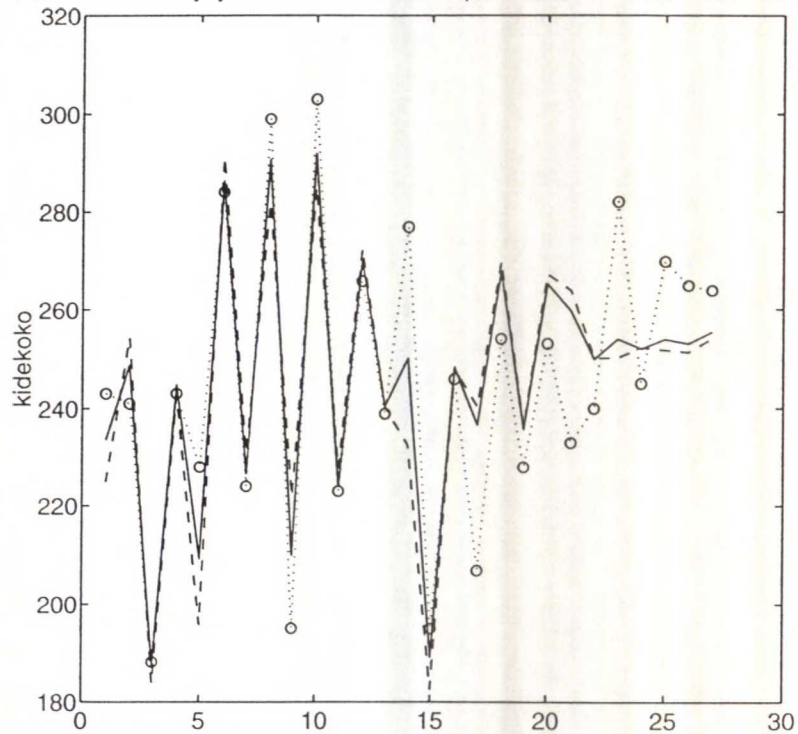


Kidekokomallien sovitus mittaustuloksiin sekä tarkistus ristiinvalidoinnilla

Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle A (... data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

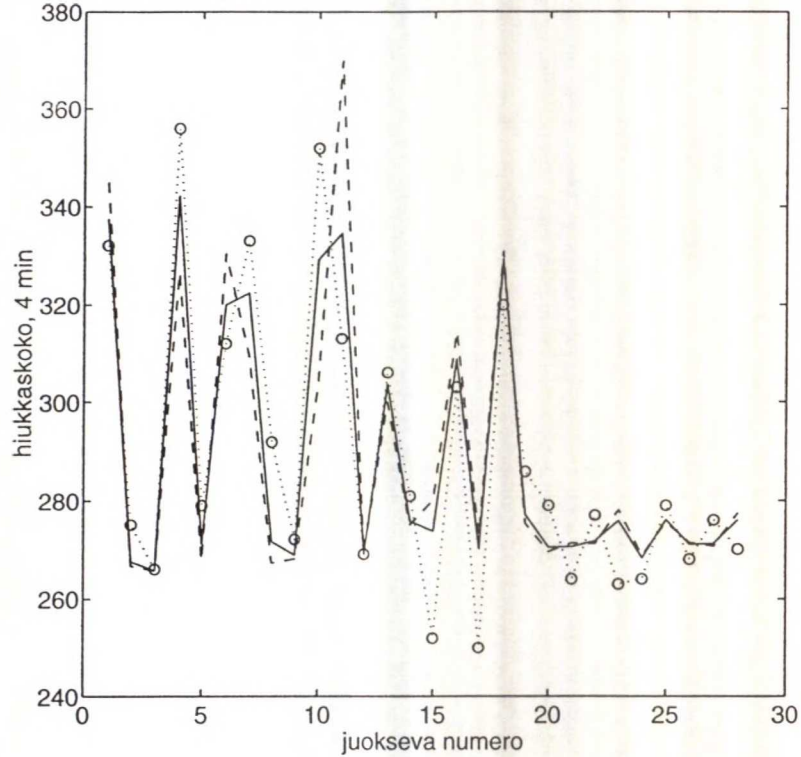


Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle B (... data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

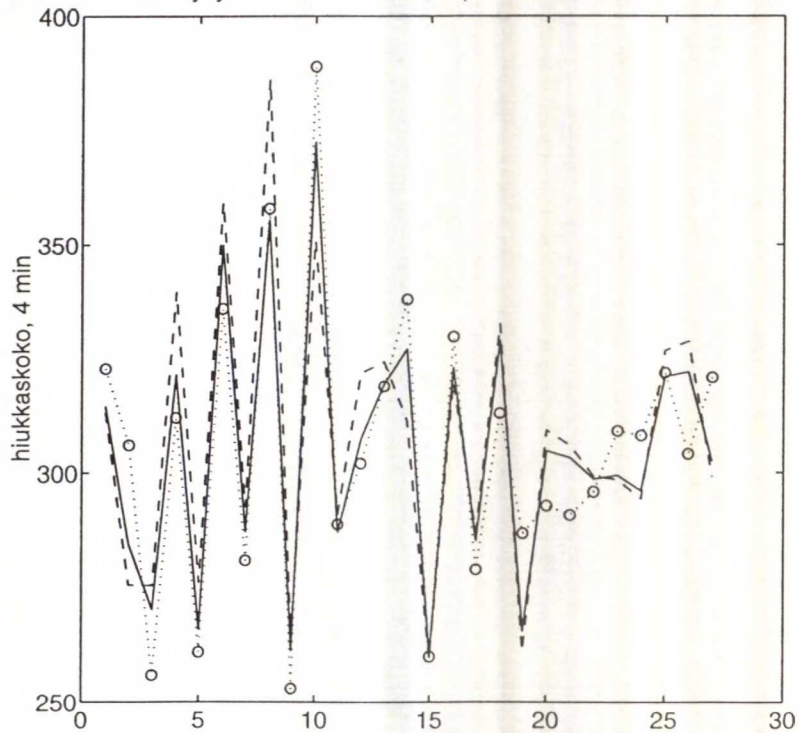


Hiukkaskokomallien sovitus mittaustuloksiin sekä tarkistus ristiinvalidoinnilla

Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle A (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

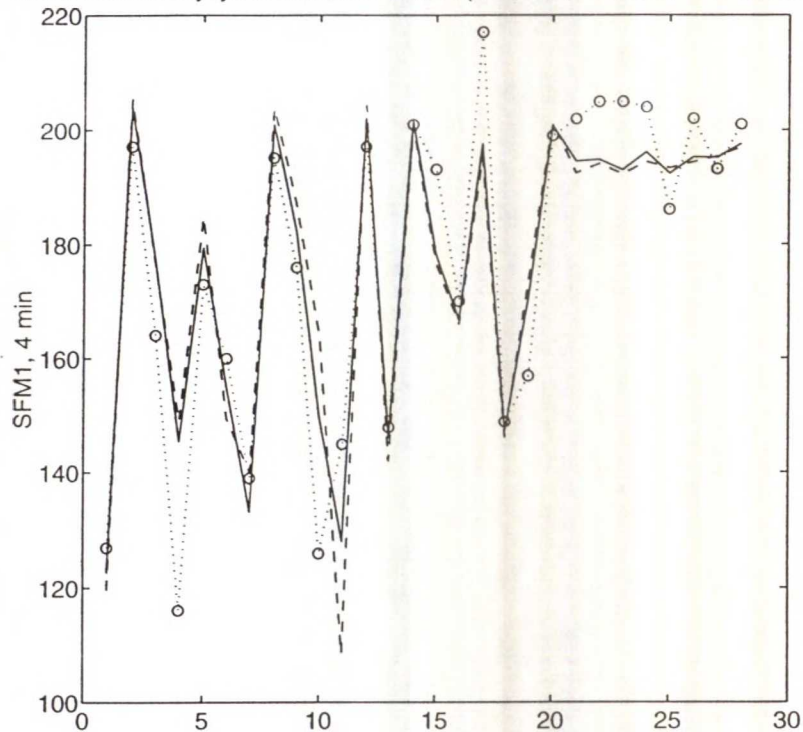


Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle B (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

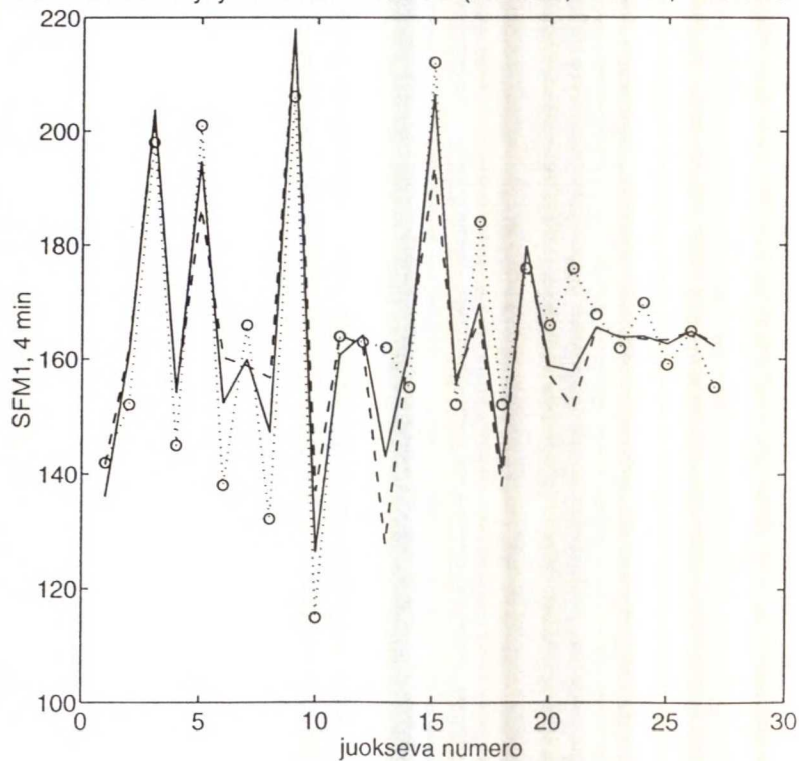


SFM1-mallien sovitus mittaustuloksiin sekä tarkistus ristiinvalidoinnilla

Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle A (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

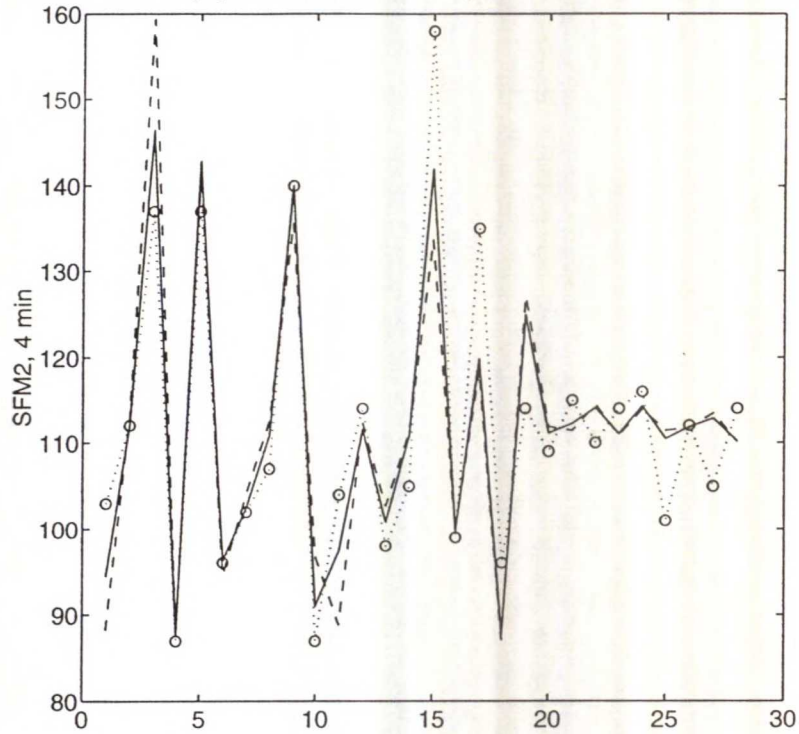


Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle B (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)



SFM2-mallien sovitukset mittaus tuloksiin sekä tarkistus ristiinvalidoinnilla

Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle A (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)



Mallin ennustuskyvyn arviointi massalle B (..o.. data, - sovitus, -- ristiinvalidointi)

